

SÉRIE A, N° 1773

N° D'ORDRE :  
2639

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Jean HERMAN**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — SUR L'AUTOXYDATION DE COMPLEXES ORGANO-MÉTALLIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1938** devant la Commission d'examen.

- 4 FÉV. 1938

MM. PASCAL, *Président.*

|            |                      |
|------------|----------------------|
| E. DARMOIS | } <i>Examineurs.</i> |
| DUPONT     |                      |

---

S. I. L. I. C.

Société d'Impressions Littéraires, Industrielles et Commerciales

41, Rue du Metz, LILLE

—  
1938



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

**SUR L'AUTOXYDATION  
DE COMPLEXES ORGANO-MÉTALLIQUES**



SÉRIE A, n° 1773

N° D'ORDRE :  
2639

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Jean HERMAN**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — SUR L'AUTOXYDATION DE COMPLEXES ORGANO-MÉTALLIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1938** devant la Commission d'examen.

- 4 FÉV. 1938

MM. PASCAL, *Président.*

|            |                      |
|------------|----------------------|
| E. DARMOIS | } <i>Examineurs.</i> |
| DUPONT     |                      |

---

S. I. L. I. C.

Société d'Impressions Littéraires, Industrielles et Commerciales

41, Rue du Metz, LILLE

—  
1938

MM.

*Doyen honoraire* . . . . . M. MOLLIARD.

*Doyen* . . . . . C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

|                               |                                                                                                                  |                                                                                                 |                                                                                              |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Professeurs honoraires</i> | H. LEBESGUE.<br>A. FERNBACH.<br>Émile PICARD.<br>Léon BRILLOUIN.<br>GUILLET.<br>PÉCHARD.<br>FREUNDLER.<br>AUGER. | BLAISE.<br>DANGEARD.<br>LESPIEAU.<br>MARCHIS.<br>VESSIOT.<br>PORTIER.<br>MOLLIARD.<br>LAPICQUE. | G. BERTRAND.<br>ABRAHAM.<br>Ch. FABRY.<br>Léon BERTRAND.<br>WINTREBERT.<br>DUBOSCO.<br>BOHN. |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|

## PROFESSEURS

|                   |   |                                                       |                               |   |                                                   |
|-------------------|---|-------------------------------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------------------------------|
| M. CAULLERY ...   | T | Zoologie (Évolution des êtres organisés.)             | E. ESCLANGON ..               | T | Astronomie.                                       |
| G. URBAIN .....   | T | Chimie générale.                                      | M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS  | T | Chimie organique.                                 |
| Émile BOREL ....  | T | Calcul des probabilités et Physique mathématique.     | H. BÉGHIN .....               | T | Mécanique physique et expérimentale.              |
| Jean PERRIN ....  | T | Chimie physique.                                      | FOCH .....                    |   | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| E. CARTAN .....   | T | Géométrie supérieure.                                 | PAUTHENIER ....               |   | Physique (P. C. B.).                              |
| A. COTTON .....   | T | Recherches physiques.                                 | De BROGLIE .....              | T | Théories physiques.                               |
| J. DRACH .....    | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.             | CHRÉTIEN .....                |   | Optique appliquée.                                |
| Charles PÉREZ ... | T | Zoologie.                                             | P. JOB .....                  |   | Chimie générale.                                  |
| E. RABAUD .....   | T | Biologie expérimentale.                               | LABROUSTE .....               |   | Physique du Globe.                                |
| M. GUICHARD ....  |   | Chimie minérale.                                      | PRENANT .....                 | T | Anatomie et Histologie comparées                  |
| Paul MONTEL ...   | T | Théorie des fonctions et Théorie des transformations. | VILLEY .....                  | T | Mécanique physique et expérimentale.              |
| L. BLARINGHEM ..  | T | Botanique.                                            | COMBES .....                  | T | Physiologie végétale.                             |
| G. JULIA .....    | T | Mécanique analytique et Mécanique céleste.            | GARNIER .....                 | T | Mathématiques générales.                          |
| C. MAUGUIN .....  | T | Minéralogie.                                          | PÉRÈS .....                   |   | Mécanique théorique des fluides.                  |
| A. MICHEL-LÉVY .. | T | Pétrographie.                                         | HACKSPILL .....               |   | Chimie (P. C. B.).                                |
| H. BÉNARD .....   | T | Mécanique expérimentale des fluides.                  | LAUGIER .....                 | T | Physiologie générale.                             |
| A. DENJOY .....   | T | Application de l'analyse à la Géométrie.              | TOUSSAINT .....               |   | Technique Aéronautique.                           |
| L. LUTAUD .....   | T | Géographie physique et géologie dynamique.            | M. CURIE .....                |   | Physique (P. C. B.).                              |
| Eugène BLOCH ..   | T | Physique.                                             | G. RIBAUD .....               | T | Hautes températures.                              |
| G. BRUHAT .....   |   | Physique.                                             | CHAZY .....                   | T | Mécanique rationnelle.                            |
| E. DARMOIS .....  | T | Enseignement de Physique.                             | GAULT .....                   |   | Chimie (P. C. B.).                                |
| A. DEBIERNE ....  | T | Physique Générale et Radioactivité.                   | CROZE .....                   |   | Recherches physiques.                             |
| A. DUFOUR .....   | T | Physique (P. C. B.).                                  | DUPONT .....                  | T | Théories chimiques.                               |
| L. DUNOYER ....   | T | Optique appliquée.                                    | LANQUINE .....                | T | Géologie structurale et Géologie appliquée.       |
| A. GUILLIERMOND   | T | Botanique.                                            | VALIRON .....                 |   | Mathématiques générales.                          |
| M. JAVILLIER ...  | T | Chimie biologique.                                    | BARRABÉ .....                 |   | Géologie structurale et géologie appliquée.       |
| L. JOLEAUD .....  |   | Paléontologie.                                        | MILLOT .....                  |   | Biologie animale (P. C. B.).                      |
| ROBERT-LÉVY ...   | T | Physiologie comparée.                                 | F. PERRIN .....               |   | Théories physiques.                               |
| F. PICARD .....   |   | Zoologie (Évolution des êtres organisés).             | VAYON .....                   |   | Chimie organique.                                 |
| Henri VILLAT ...  | T | Mécanique des fluides et applications.                | G. DARMOIS ....               |   | Calcul des probabilités et Physique-Mathématique. |
| Ch. JACOB .....   | T | Géologie.                                             | CHATTON .....                 | T | Biologie maritime.                                |
| P. PASCAL .....   | T | Chimie minérale.                                      | AUBEL .....                   |   | Chimie biologique.                                |
| M. FRÉCHET ....   | T | Calcul différentiel et Calcul intégral.               | Jacques BOURCART              |   | Géographie physique et Géologie dynamique.        |
|                   |   |                                                       | M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE. |   | Physique générale et Radioactivité.               |
|                   |   |                                                       | PLANTEFOL .....               |   | Biologie végétale (P. C. B.).                     |
|                   |   |                                                       | CABANNES .....                |   | Enseignement de Physique.                         |
|                   |   |                                                       | GRASSÉ .....                  |   | Biologie animale (P. C. B.).                      |
|                   |   |                                                       | PRÉVOST .....                 |   | Chimie (P. C. B.).                                |

*Secrétaire* . . . . . A. PACAUD.

*Secrétaire honoraire* . . . . . D. TOMBECK.



## INTRODUCTION

---

On sait que la précipitation par les alcalis fixes de différents sels, notamment ceux de fer, manganèse, cobalt, est gênée par la présence de nombreux composés organiques, en général polyalcools : glycérine, mannite, acides lactique, tartrique, etc... Les cations de ces métaux sont alors engagés dans des combinaisons complexes, le plus souvent peu stables, mais dont plusieurs ont pu cependant être isolées et décrites.

D'autre part, tandis que les produits organiques précédents sont très peu oxydables à l'air en solution alcaline, les complexes manganeux, cobalteux et surtout ferreux ainsi formés fixent très rapidement l'oxygène par simple agitation à froid au contact de l'air, plus vite même que les hydroxydes libres correspondants. On a reconnu dans les solutions ainsi oxydées l'existence de combinaisons des métaux trivalents, composés assez rares pour le manganèse. Plusieurs complexes ferriques ont été signalés. A. JOB a obtenu un complexe manganitartrique, aucun dérivé cobaltique n'a pu être isolé.

Nous nous étions proposé de préparer des composés du même genre, soit du manganèse avec d'autres polyalcools, soit du cobalt, et, pour cela, de préciser d'abord les circonstances de leur formation en étudiant la cinétique de l'oxydation à l'air des solutions ferreuses, manganéuses, cobalteuses correspondantes. Cette dernière recherche nous a éloigné de l'objet primitif de ce travail : en effet, la difficulté des mesures cinétiques en milieu hétérogène nous a amené à étudier tout d'abord l'oxydation de l'hydroxyde manganeux seul, en l'absence de tout corps organique, afin de contrôler par titrage chimique d'oxygène combiné les mesures directes en volumes d'oxygène absorbé. Cette mise au point du dispositif expérimental a montré dans la réaction envisagée quelques particularités qui nous ont fait étudier parallèlement les hydroxydes ferreux et cobalteux. Enfin, nous avons étudié les solutions complexes de fer, manganèse et cobalt en présence soit d'acide tartrique soit de mannite qui sont parmi

les dérivés alcooliques cités plus haut, ceux qui masquent le mieux les métaux aux alcalis et donnent les complexes les plus oxydables.

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des réactions de l'oxygène libre : leur nombre nous a conduit, pour rapprocher nos résultats des données connues, à développer un peu longuement l'aperçu historique qui suit.

Le présent travail a été exécuté en entier à la Faculté libre de Lille. Nous sommes heureux de remercier ici Monsieur le Chanoine Liévin, qui l'a dirigé, et Monsieur Pascal, Professeur à la Sorbone, qui a bien voulu présider notre jury d'examen.

---

## CHAPITRE PREMIER

### HISTORIQUE

#### I. Observations anciennes

Nos premières connaissances sur les combustions lentes sont aussi anciennes que la découverte même de l'oxygène. Dès 1795, BERTHOLLET <sup>1</sup> reconnut que la luminescence du phosphore blanc était liée à son oxydation. Il faut cependant arriver aux travaux de SCHÖNBEIN <sup>2</sup> pour que l'expérience fasse soupçonner la complexité des actions de l'oxygène libre. Cet auteur observa en effet vers 1850, que l'essence de térébenthine, agitée à l'air, s'oxyde lentement en se résinifiant, mais en même temps devient capable d'oxyder des produits tels que la teinture bleue d'indigo ou la résine de gaïac, insensibles à l'oxygène atmosphérique. Le pouvoir oxydant de la térébenthine aérée, qui disparaît quand on abandonne le produit à l'abri de l'air, reparaît après une nouvelle aération. L'essence d'amandes amères (benzaldéhyde) jouit de la même propriété. Schönbein, qui précédemment avait, le premier, étudié l'ozone <sup>3</sup>, admit que ces composés ozonisent l'air, dissolvent l'ozone formé et l'utilisent, partie pour s'oxyder eux-mêmes, partie pour le céder aux corps oxydables présents.

Frédéric KUHLMANN <sup>4</sup>, en 1855, étendit ces observations aux mélanges de térébenthine ou d'huile siccative avec les pigments utilisés en peinture et entrevit quelque analogie entre ces oxydations indirectes à basse température et les oxydations biologiques d'une part, d'autre part, les combustions spontanées de certains tissus après teinture.

C'est BERTHELOT <sup>5</sup> qui, un peu plus tard, fournit la théorie correcte du phénomène : il montra par des mesures quantitatives soignées, que l'essence une fois aérée ne peut céder, à l'abri de l'air, qu'une quantité limitée d'oxygène à l'indigo ou au pyrogallol, tandis qu'en présence d'air le transport d'oxygène continue jusqu'à résinification complète du

carbure. Comme d'autre part, l'essence aérée ne perd pas son pouvoir oxydant par le passage d'un courant de gaz inerte, l'hypothèse de la dissolution simple d'oxygène ou d'ozone devient insuffisante, tandis que l'on imagine fort bien la formation primaire d'un composé oxygéné instable du carbure, apte à céder son oxygène, soit à la térébenthine elle-même, soit aux corps oxydables présents.

Ainsi se dégageaient les notions d'oxygène *actif* (oxygène combiné sous une forme plus oxydante que le gaz libre), et de *transport d'oxygène*, par l'intermédiaire d'un composé peroxydique, sur un corps insensible à l'action directe de l'oxygène.

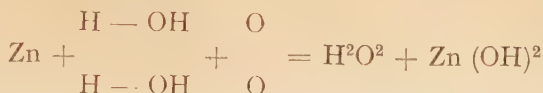
Le mémoire de Berthelot, pourtant clair et précis, ne paraît pas avoir influencé Schönbein qui, fidèle à sa conception de l'ozone (oxygène électrisé négativement  $\bar{O}$ )<sup>6</sup> continua à décrire de ce point de vue diverses oxydations lentes : éther, métaux en présence d'eau, huiles grasses, alcool absolu, etc. Il put constater pour certaines de ces réactions : phosphore, térébenthine en présence d'eau, etc. la formation simultanée d'eau oxygénée<sup>7</sup>, sans que ses preuves expérimentales, exclusivement qualitatives, fussent toujours très convaincantes.

FUDAKOWSKI<sup>8</sup> constata des effets analogues avec divers carbures benzéniques, puis HOPPE-SEYLER<sup>9</sup> s'appuyant sur des phénomènes d'oxydation en présence de palladium hydrogéné, que Wieland plus tard devait interpréter un peu différemment, proposa l'explication suivante : le corps autoxydable scinde la molécule  $O^2$ , en prend un atome pour son oxydation propre et laisse l'autre à l'état naissant, doué d'une aptitude réactionnelle plus élevée, pour l'oxydation des accepteurs présents. On voit assez mal comment cette conception pouvait s'accorder avec le transport d'oxygène à l'abri de l'air après aération de l'autoxydateur, si nettement décrit par Berthelot.

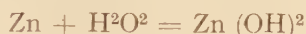
## II. La théorie des peroxydes

Presque en même temps que Hoppe-Seyler, M. TRAUBE<sup>10</sup>, retrouvant la production d'eau oxygénée dans les autoxydations en milieu aqueux, faisait de ce corps l'agent principal du transport d'oxygène : ainsi le zinc, oxydé par l'air en pré-

sence d'eau, provoquerait d'abord une dissociation de la molécule d'eau :



puis le métal en excès réduit le peroxyde d'hydrogène :



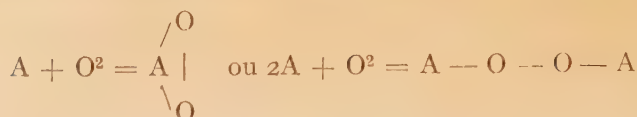
Hoppe-Seyler pourra objecter <sup>11</sup> à cette explication que l'eau oxygénée n'est pas capable de produire tous les effets oxydants qu'on peut observer avec le palladium hydrogéné, mais A. BACH <sup>12</sup> développera une explication nouvelle : l'autoxydation des corps facilement oxydables, en présence ou non d'accepteurs donne lieu d'abord à la formation d'un peroxyde par rupture de la liaison double de O<sup>2</sup> : le sodium par exemple donnera d'abord le bioxyde Na — O — O — Na, et ces peroxydes auxquels l'auteur attribue la même structure qu'à l'eau oxygénée, soit une chaîne peroxydique — O — O —, fourniront soit l'oxyde stable par action d'une nouvelle portion d'autoxydateur, soit l'oxydation induite.

Ce schéma est certainement mieux en accord avec les résultats connus car un peroxyde même instable peut vivre plus longtemps que O naissant et on s'explique ainsi que la térébenthine aérée, par exemple, conserve son pouvoir oxydant pendant un temps notable en l'absence d'air.

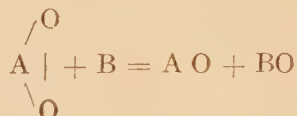
Signalons en passant que la théorie de Bach conduit à imaginer des chaînes oxygénées <sup>13</sup> plus longues que O<sup>2</sup>, soit : — O . . . . . O — ; son auteur a en effet signalé après Berthelot, divers peroxydes d'hydrogène plus oxygénés que H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, comparables aux polyoxydes alcalins, mais leur existence paraît toujours douteuse.

A la même époque, tandis que A. Bach développe l'application de sa théorie aux oxydations diastasiques en biologie <sup>14</sup>, C. ENGLER <sup>15</sup> et ses collaborateurs formulaient la même théorie dans les mêmes termes, en l'appuyant sur des mesures d'absorption d'oxygène par divers aldéhydes qui semblaient donner d'abord des peroxydes. Ils la développaient ensuite dans l'étude de l'autoxydation des sels de cérium <sup>16</sup>, du thiophénol <sup>17</sup>, du térébenthène <sup>18</sup> ; ils formulent ainsi le schéma classique du transport d'oxygène « pseudocatalytique <sup>19</sup> » :

A étant l'autoxydateur, B l'accepteur, A s'oxyde selon :



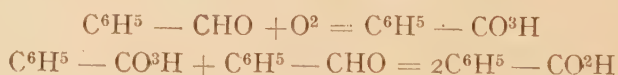
et le peroxyde agit sur l'accepteur selon :



qui peut être suivi de :



conduisant ainsi à une régénération totale ou partielle de l'autoxydateur. Dans l'autoxydation des couples : térébenthine-indigo, sels céréux-anhydride arsénieux, Engler observe une consommation totale d'oxygène double<sup>20</sup> de la dose fixée sur l'autoxydateur. Ce résultat, qui s'interprète tout naturellement selon le schéma précédent, sera repris et généralisé par A. JOB<sup>21</sup> : « un autoxydateur rend actif autant d'oxygène qu'il en peut fixer lui-même définitivement ». Toutefois, cette règle si simple du « double oxygène » est loin d'être infallible ; nous la mentionnons surtout ici parce qu'elle a pu à l'époque, appuyer la conception de la peroxydation transitoire. Un autre appui vient à cette dernière de la découverte par Engler d'un peroxyde, le premier, semble-t-il, qu'on ait pu isoler : le diperoxyde du diméthylfulvène, corps instable<sup>22</sup>, explosif, issu de l'oxydation à l'air de ce carbure. On signalera par la suite un certain nombre de ces peroxydes : BAEYER et WILLIGER<sup>23</sup> prépareront l'acide perbenzoïque,  $C^6H^5 - CO^3H$ , capable d'oxyder la benzaldéhyde ou l'indigo et qu'ils considéreront comme le peroxyde transitoire admis par la théorie :



STAUDINGER<sup>24</sup>, ERDMANN<sup>25</sup> discuteront la structure de ce peroxyde, et, dans une étude récente très soignée, RAYMOND<sup>26</sup> montrera que l'acide perbenzoïque, qui se forme effective-

ment dans l'autoxydation de la benzaldéhyde, y fonctionne en fait comme un catalyseur négatif.

Aussi bien, comme le fera remarquer MOUREU <sup>27</sup>, il y a peu de chances d'obtenir libres les véritables peroxydes transitoires qui doivent être essentiellement instables.

### III. Autres théories

L'hypothèse des peroxydes intermédiaires ne ralliait cependant pas tous les suffrages : VAN'T HOFF <sup>28</sup>, d'après des mesures de vitesses d'oxydation des aldéhydes benzoïque et propionique sous diverses pressions d'oxygène, concluait que ce dernier fonctionne là sous forme atomique seulement.

JORISSEN <sup>29</sup>, en même temps et d'après l'étude des mêmes systèmes, proposait une ionisation de la molécule  $O_2$  en  $O^+$  et  $O^-$ , l'un se portant sur l'autoxydateur, l'autre sur l'accepteur. Ce n'était pas très différent des idées de Schönbein.

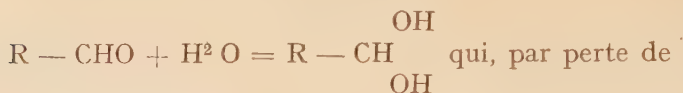
HABER <sup>30</sup> et ses collaborateurs, puisant à la fois dans les théories de Traube et d'Engler, admettaient dans les réactions en milieu gazeux un peroxyde transitoire et, en présence d'eau, un transport par l'eau oxygénée. Ils appuyaient leur opinion sur le fait que, pour divers couples autoxydateur-accepteur, l'un se montre sensible, l'autre insensible à l'eau oxygénée.

IHLE <sup>31</sup>, qui limite le phénomène d'autoxydation à l'attaque des métaux par l'eau aérée, ce qui diffère assez des réactions étudiées jusqu'ici, estime que cette action dépend du potentiel électrochimique du métal par rapport à celui des ions  $H^+$ . L'oxygène dissous intervient par formation d'ions  $OH^-$  qui facilitent la production d'ions métalliques.

W. OSTWALD <sup>32</sup>, s'appuyant sur des considérations énergétiques, démontre que la formation dans un processus d'autoxydation de corps à potentiel d'oxydation élevé : ozone, eau oxygénée... etc., implique entre les deux réactions : formation du corps oxydant, transformation de l'autoxydateur en dérivé oxydé stable, une relation constante, exprimable par une équation unique, à coefficients entiers, bref, l'existence de deux « réactions couplées ».

Nous rappellerons ici, enfin, une théorie qui n'est apparue que plus tard : celle de H. WIELAND <sup>33</sup>, ou de l'autoxydation par déshydrogénation. L'auteur montre d'abord qu'il est possible de remplacer l'oxygène libre dans l'autoxydation

des aldéhydes par des corps tels que la quinone ou le bleu de méthylène, qui, en présence de noir de palladium comme catalyseur, sont réduits respectivement en quinone ou en leucodérivé. Il en déduit que l'oxydation de l'aldéhyde est en fait une déshydrogénation de sa forme hydratée :



2H, donne l'acide  $R - COOH$ .

Cette perte d'H est assurée par la formation entre le catalyseur et l'aldéhyde d'un composé d'adsorption dans lequel les liaisons des H relâchées le laissent apte à se porter sur les corps indiqués ou sur l'oxygène lui-même dont le rôle n'est plus que celui d'un « accepteur d'hydrogène ».

C'est surtout aux oxydations diastasiques que Wieland applique cette théorie. Nous ne l'y suivrons pas, nous bornant à remarquer que Ch. MOUREU <sup>79</sup> a trouvé le chloral anhydre autoxydable et son hydrate inerte, ce qui est en contradiction formelle avec une des hypothèses précédentes. On ne retrouve plus d'autres essais d'application de cette théorie.

#### IV. Les peroxydes de fer et de cérium

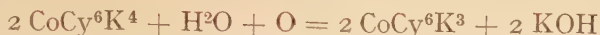
Vers 1900, MANCHOT <sup>34</sup>, en vue d'élucider le mécanisme de l'autoxydation, entreprit l'étude des phénols supérieurs en milieu alcalin. Il observa la production d'eau oxygénée ou de peroxydes alcalins et, en les éliminant à mesure de leur formation par addition de baryte, retrouva la loi du double oxygène d'Engler : pour 1 molécule O<sup>2</sup> consommée, 1 atome se retrouve dans le produit final de l'oxydation, l'autre est rendu actif par sa combinaison à l'état de peroxyde. L'explication proposée ressemble assez à celle de Traube : élimination d'H labiles avec formation d'eau oxygénée :



dans la réaction primaire.

Même conclusion à l'étude de l'oxydation du cobaltocyanure de potassium <sup>35</sup>. Ce complexe, en solution aqueuse,

absorbe 2 fois plus d'oxygène que ne l'indique l'équation de ZWENGER :



Manchot y retrouva une production d'eau oxygénée et conclut à une oxydation de l'hydrogène naissant formé par action du complexe sur l'eau. Il montra d'ailleurs que les solutions de cobaltocyanure chauffées à l'abri de l'air dégagent de l'hydrogène. Nous remarquerons toutefois que M. O. LIÉVIN <sup>36</sup> n'a pas pu constater dans cette réaction la formation d'eau oxygénée — elle ne peut guère subsister d'ailleurs en milieu alcalin — et a trouvé qu'en laissant progresser lentement l'oxydation du cobaltocyanure la consommation totale d'oxygène tombe à la moitié de celle qu'indique Manchot.

Enfin l'étude de la catalyse d'oxydation par le fer amène l'auteur à des conclusions différentes :

On sait, d'après des observations déjà anciennes de F. MOHR <sup>37</sup> que l'arsénite de soude, peu oxydable seul, s'oxyde beaucoup plus vite en présence de sulfite de soude. Manchot obtint la même accélération avec les sels ferreux et là encore retrouva la règle du double oxygène. Il conclut cette fois à la formation transitoire de  $\text{FeO}^2$  <sup>38</sup> selon l'hypothèse d'Engler. En essayant d'isoler ce peroxyde par action de l'eau oxygénée sur le sulfate ferreux en présence d'iodure de potassium, il estimait, d'autre part, avoir obtenu  $\text{Fe}^2\text{O}^5$  <sup>39</sup>. Finalement, il en venait à attribuer ce mécanisme de la réaction par peroxydes aux actions des oxydants même autres que l'oxygène libre, ce qui en effet est une façon de rendre compte des propriétés réductrices de l'eau oxygénée <sup>40</sup>. Toutefois les recherches de G. GIRE <sup>41</sup>, sur le système  $\text{SO}^4\text{Fe} - \text{As}^2\text{O}^3$  ont donné des résultats moins simples : la consommation d'oxygène varie dans de larges limites avec la teneur en fer et l'alcalinité du mélange sans donner de relation définie entre la masse totale de gaz absorbé et celle qui correspond au passage du fer à l'état ferrique. Quant aux conclusions de Manchot sur l'ordre de la réaction, il y a peu de chose à en retenir : le mode opératoire de l'auteur allemand, comme l'a montré M. LIÉVIN <sup>42</sup> n'assure pas à beaucoup près la saturation, par l'oxygène, des solutions étudiées.

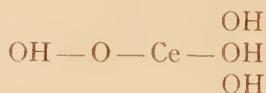
C'est en effet un problème expérimental difficile que celui de suivre la marche d'une autoxydation en milieu non homo-

gène. Avant de l'étudier en détail, notons ici que l'exposé le plus précis des conditions expérimentales à réaliser a été fait pour la première fois par A. JOB <sup>43</sup>, qui, en outre, a résumé d'une façon remarquable les résultats acquis à l'époque (1906) <sup>21</sup> sur l'autoxydation. Il y a ajouté une large contribution personnelle par son étude sur l'oxydation des sels de cérium <sup>44</sup>.

Les sels céreux, dérivant de  $\text{Ce}(\text{OH})^3$ , stables à l'air en solution acide, s'autoxydent en milieu alcalin, principalement en solution dans  $\text{CO}^3\text{K}^2$  ; la liqueur céroise incolore devient à l'air d'abord rouge sang, puis passe lentement au jaune des sels cériques (dérivés de  $\text{CeO}^2$ ). L'autoxydation en présence d'arsénite de soude comme accepteur conduisit Job à prévoir l'existence transitoire d'un peroxyde  $\text{Ce}^2\text{O}^5$  et à isoler par ailleurs un carbonate percérique dérivant de  $\text{CeO}^3$ . Ces résultats sont faciles à interpréter dans la théorie des peroxydes : l'autoxydateur céreux fixe  $\text{O}^2$  en hydroxyde de  $\text{Ce}^2\text{O}^5$ , soit :



décomposé par l'eau en hydrate cérrique :  $\text{Ce}(\text{OH})^4$  et en un hydroperoxyde :



rattaché à  $\text{CeO}^3$  ( $\text{CeO}^3 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$ ). Enfin, un accepteur plus énergique que l'arsénite alcalin, le glucose, par exemple, apte à recevoir l'oxygène de  $\text{CeO}^3$  lui-même, conduit à un système à oxydation illimitée : le sel céreux, constamment régénéré, reste alors apte à transporter sur le glucose de nouvelles quantités d'oxygène.

On doit convenir que la théorie s'adapte aisément à ces faits et que ceux-ci rappellent beaucoup les phénomènes biologiques de transport d'oxygène.

Nous nous bornerons à signaler en dernier lieu quelques-uns des nombreux travaux sur l'autoxydation parus dans les dernières années précédant la guerre : des études de TIFFE-NEAU <sup>45</sup>, FRIES <sup>46</sup>, BUSCH <sup>47</sup> sur divers corps organiques, celles de CIAMICIAN et SILBER <sup>48</sup>, montrant l'action favorable de la lumière sur l'altération à l'air de nombreux composés : alcools,

acides, cétones, alcaloïdes... l'observation, par SUIDA <sup>49</sup>, dans l'oxydation à basse température de la benzaldéhyde, d'un peroxyde, non isolé, et peut-être différent de l'acide perbenzoïque de von Baeyer... etc.

## V, La catalyse négative. Les antioxygènes.

Les recherches sur l'autoxydation dans la période récente, sont tout entières dominées par les travaux de Ch. MOUREU, C. DUFRAISSE et leurs collaborateurs : leurs études ont montré l'extrême généralité du phénomène et en particulier de la catalyse négative, qu'on ne retrouve pas, du moins avec une ampleur comparable, dans les réactions des éléments autres que l'oxygène.

On possédait d'ailleurs quelques exemples plus anciens d'inhibiteurs d'oxydation : l'extinction de la luminescence du phosphore par des traces de vapeurs diverses avait été observée par JOUBERT <sup>50</sup> dès 1874 ; Bigelow, en 1898, Titoff en 1903, Lumière et Seyewetz, en 1905, avaient montré des exemples de catalyse négative assez nets pour mériter d'être rappelés avec quelque détail.

BIGELOW <sup>51</sup> qui, dans un travail resté classique, étudia, un des premiers, la cinétique d'oxydation du sulfite de soude en solution diluée, découvrit que la vitesse de réaction en solution alcoolique ou glycinée était très inférieure à la vitesse en solution aqueuse. Il rechercha alors des catalyseurs négatifs d'oxydation et observa une action retardatrice très nette de différents composés alcooliques ou phénoliques, la mannite en particulier. D'autre part, il trouva que la vitesse de réaction diminuait considérablement, toutes choses égales d'ailleurs, à mesure qu'il s'efforçait d'obtenir une eau plus pure pour la préparation de ses solutions.

Ce dernier point fut repris par TITOFF <sup>52</sup> avec une technique différente, très soignée et le résultat fut qu'en effet, la vitesse d'oxydation devient très faible en l'absence totale d'impuretés, condition difficile à réaliser d'ailleurs, puisque, d'après l'auteur, le sulfate de cuivre exerce encore une action accélératrice nette à la dose de 1 milliardième de molécule-gramme par litre. En étudiant alors l'action combinée de la mannite retardatrice avec le cuivre accélérateur, l'auteur aboutit à la conclusion que la catalyse négative, au moins dans le système

en question, consiste en un « blocage » du catalyseur positif, formant avec le retardateur une combinaison inerte. Cette idée lui avait été suggérée par Luther.

LUMIÈRE et SEYEWETZ <sup>53</sup>, eux, étudiaient les révélateurs photographiques, dont le corps actif est un réducteur organique qu'on stabilise à l'air par addition de sulfite de soude. Ils s'aperçurent que l'effet stabilisant est réciproque, autrement dit, qu'une trace de réducteur ralentit l'oxydation du sulfite, jouant ainsi le rôle d'un « antioxydant » — ou « antioxygène » selon l'expression de Moureu qui a prévalu — beaucoup plus actif que les polyalcools des auteurs allemands.

Cette découverte détruisait l'opinion admise à l'époque, suivant laquelle l'action protectrice du sulfite dans le révélateur tenait à son oxydation propre. Elle montrait clairement la vraie nature du phénomène, d'ailleurs bien mystérieux, par lequel une substance, même en traces, empêche une autre de se combiner à l'oxygène, celui-ci étant toujours présent en proportion invariable. On remarque même sur les graphiques des auteurs une complexité singulière, que Moureu devait mettre en évidence dans de nombreux exemples : l'action protectrice de l'hydroquinone, à peu près absolue pendant un temps assez long, diminue brusquement, laissant l'oxydation progresser à une vitesse variable selon la dose d'antioxygène présente, mais sans rapport simple avec elle.

A. et L. Lumière ne donnèrent aucune explication théorique de leur découverte et les exemples connus de catalyse antioxygène restèrent limités à ces cas isolés jusqu'aux célèbres études de Moureu.

Disons dès maintenant, pour n'y plus revenir, que cette question de l'oxydation des sulfites, intéressante pour diverses industries, a été plusieurs fois reprise :

SAILLARD <sup>54</sup>, en 1915, a étudié l'influence de divers produits intervenant dans la sulfitation en sucrerie et les a trouvés pour la plupart antioxygènes.

N. R. DHAR <sup>55</sup>, en 1920, a attribué le même effet à une combinaison complexe de l'inhibiteur avec le groupe  $\text{SO}_3^-$  supposé agent principal de l'oxydation.

MILBAUER et PAZOUREK <sup>56</sup> (1921) ont examiné les solutions concentrées, à partir desquelles on a plusieurs fois breveté des fabrications directes de sulfate d'ammoniaque : elles seraient moins oxydables que les liqueurs étendues de Bigelow, et peu sensibles au cuivre ; par contre, les dérivés du cobalt seraient de puissants accélérateurs, à toute concentration.

REINDERS et VLÈS <sup>57</sup> ont repris l'étude cinétique par agitation en atmosphère d'oxygène. Ils ont confirmé les résultats de Titoff et reconnu en outre l'influence du  $p_H$  du milieu, tant sur l'oxydation propre du sulfite que sur l'action des catalyseurs positifs ou négatifs. Pour eux comme pour Titoff, l'action favorable des sels cuivriques tient à la formation d'un complexe, très oxydable, entre  $Cu^{++}$  et  $SO_3^-$ . L'optimum de  $p_H$  observé correspond ainsi à l'ionisation maxima du sulfite selon :



qui rétrograde pour les acidités croissantes vers la formation de  $SO_3H^-$  ou de  $SO_3Na^2$ , tandis que l'alcalinité croissante diminue la concentration des ions  $Cu^{++}$ , précipités en  $Cu(OH)^2$  inactif.

L'action des catalyseurs négatifs consiste, comme le voulait Titoff, en un blocage des ions  $Cu^{++}$  en complexes peu dissociés. Enfin, l'action catalytique des sels de cobalt et de nickel ne s'observe qu'en milieu fortement alcalin : c'est l'hydroxyde métallique précipité qui agit en se peroxydant partiellement, comme l'avait signalé HABER <sup>58</sup>.

En résumé, si les exemples d'oxydation spontanée sont déjà assez nombreux, les données sur la catalyse positive et surtout négative d'autoxydation sont assez rares pour que ce phénomène apparaisse exceptionnel, à l'époque où Ch. MOUREU et C. DUFRAISSE <sup>59</sup> abordent l'étude de l'acroléine. Ce produit, proposé en 1915 comme gaz de combat, a l'inconvénient de s'altérer spontanément, soit en résine insoluble (disacryle) soit en résine soluble, toutes deux inoffensives. Un procédé empirique de préparation fournit d'abord un produit stable, grâce à la présence de quelques centièmes d'impuretés qui se trouvèrent être phénoliques. L'étude de leur mode d'action aboutit à la conclusion suivante : « les stabilisateurs qui arrêtent la formation de disacryle empêchent en même temps l'oxydation à l'air ». Ainsi reparaisait l'effet antioxygène à peu près oublié depuis Lumière.

Moureu et Dufraisse reprirent l'étude méthodique de l'action antioxygène en 1922, se guidant sur une théorie que nous exposerons tout à l'heure.

Des milliers d'expériences montrèrent l'existence d'un pouvoir catalytique chez les corps les plus divers. Nous ne pouvons que citer brièvement <sup>60</sup> : les iodures sont des antioxygènes actifs de l'acroléine, mais leur action cesse après quelque

temps et devient parfois accélératrice ; il en va de même pour les iodures organiques et l'iode libre, et cela rappelle l'action du corps thyroïde, riche en iode et régulateur de la nutrition.

Ces mêmes corps, opposés à la benzaldéhyde, sont exclusivement antioxygènes ; opposés au styrolène — carbure éthy-lénique — ils ne sont que prooxygènes. On voit que l'acroléine, qui réunit les deux fonctions précédentes, subit successivement les deux effets.

Le soufre et ses composés sont d'actifs antioxygènes des aldéhydes. DELÉPINE <sup>61</sup> avait constaté d'ailleurs que les composés organiques sulfurés, luminescents dans l'oxygène par suite de l'autoxydation, ne s'oxydent jamais qu'en très petites quantités et en avait conclu qu'ils étaient leurs propres antioxygènes.

Le blocage de la partie oxydable dans la molécule antioxy-gène supprime son activité : les phénols éthérifiés n'agissent plus, ni les sulfones  $R - SO^2 - R'$  provenant de l'oxydation des sulfures organiques :  $R - S - R'$ .

Des actions pro et antioxygènes apparaissent dans les corps azotés ou cyanés : les ferro ou ferricyanures, l'acide cyanhydrique lui-même peuvent être activants, de même le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium et leurs dérivés.

Les composés du fer, considérés comme uniquement accélérateurs, peuvent gêner des oxydations : l'hémoglobine elle-même, le transporteur d'oxygène par excellence, ralentit l'altération du furfural, de l'acroléine, du sulfite de soude.

On trouve des actions retardatrices au cobalt et à ses dérivés...

Cette simple énumération révèle l'étonnante généralité de ces actions catalytiques, jusque là limitées à des cas isolés, la complexité de ces phénomènes où l'on voit un même corps agir en sens inverse sur deux produits oxydables, souvent même inverser son action au cours d'une même catalyse ; elle montre enfin la puissance de ces inhibiteurs dont 1 molécule, dans le cas de l'hydroquinone, protège encore efficacement 40.000 molécules d'acroléine contre deux modifications différentes : oxydation et condensation.

Cet ensemble de découvertes devait susciter de nombreux essais d'explication, les théories admises n'étant pas adaptées à des faits aussi nombreux. Nous ferons appel, dans ce qui suit, à un récent exposé de M. C. DUFRAISSE <sup>62</sup> sur la catalyse d'oxydation.

1) *La théorie de l'anticatalyse* : L'opinion ancienne, selon

laquelle l'oxygène se fixe sur le corps protecteur plus vite que sur le corps protégé, était déjà insoutenable après les travaux de Lumière. On peut songer à généraliser l'explication de Titoff, reprise par Reinders et Vlès, pour les sulfites : l'antioxygène transforme en composé inactif un catalyseur positif toujours présent à l'état de traces : le cuivre dans le cas du sulfite.

Assurément, il arrive souvent qu'une réaction soit déclenchée par des traces d'impuretés ; toutefois, malgré l'autorité de MATIGNON <sup>63</sup>, il est difficile d'admettre que ce soit là l'explication la plus générale. Non seulement on ne peut jamais affirmer la pureté absolue d'un corps, que les « superpurifications » arrivent parfois à souiller davantage, mais il faudrait encore qu'un même catalyseur positif pût être bloqué par des antioxygènes extrêmement variés, lesquels sont parfois beaucoup plus actifs que les meilleurs accélérateurs connus. De plus, on a vu par la simple énumération des corps étudiés par Moureu qu'il n'y a guère de composé même complexe qui n'influe sur l'autoxydation dans un sens ou dans l'autre. Si l'on explique par la formation d'un complexe inerte l'action ratardatrice des cyanures sur des oxydations catalysées par le fer, on ne comprend plus que les complexes cyanés connus du fer : ferri et ferrocyanures, soient doués d'activité.

Enfin, l'inversion de l'effet catalytique, ce que Moureu et Dufraisse appellent expressivement la « parenté des catalyses inverses » échappe à cette théorie.

2) *La désactivation* : Pour expliquer que toute transformation physique ou chimique progresse à une vitesse finie, on admet, depuis Arrhenius, qu'une molécule ne peut entrer en réaction qu'après passage à une forme « active » ou « excitée » ou « de tension » dans laquelle elle possède une énergie supplémentaire acquise par absorption de radiations (activation photochimique) ou par les chocs moléculaires (activation purement thermique).

Un antioxygène peut alors agir en « désactivant » les molécules excitées d'oxygène (A. JOB <sup>64</sup>) ou du corps oxydable ou des deux. J. PERRIN <sup>65</sup> explique ainsi la fluorescence en supposant qu'une molécule excitée est désactivée par l'approche d'une molécule voisine, l'énergie en excès étant libérée sous forme de radiations. Comme la fluorescence peut être ralentie par des antioxygènes, même sans action chimique, F. PERRIN <sup>66</sup> en a déduit que l'effet antioxygène est un effet de désactivation. Toutefois, si l'énergie supplémentaire des

molécules actives est uniquement le résultat des chocs moléculaires, comme dans les réactions à l'obscurité, on ne peut admettre que les antioxygènes diminuent la concentration en molécules actives, car celle-ci est le résultat d'un équilibre qu'un catalyseur ne peut déplacer.

On est amené ainsi à invoquer le mécanisme des *réactions par chaînes*, imaginé par BODENSTEIN <sup>67</sup> pour les réactions entre gaz, étendu par CHRISTIANSEN <sup>68</sup> aux solutions et que BÄCKSTRÖM <sup>69</sup> a admis pour l'autoxydation de la benzaldéhyde : l'énergie dégagée dans l'oxydation d'une molécule activée sert à en activer une ou plusieurs autres qui entrent alors en réaction et ainsi de suite. L'antioxygène diminue la vie moyenne des molécules activées et réduit d'autant les chances de propagation de ces chaînes, d'où le ralentissement.

Cette théorie, très séduisante, est peut-être, de l'avis de Dufraisse, trop générale et tend à faire des antioxygènes des inhibiteurs de toutes les réactions, à moins que les autoxydations n'aient le monopole de la réaction par chaînes. De plus, l'inversion catalytique ne s'explique pas très bien.

Moureu et Dufraisse, qui avaient songé à cette explication au début de leurs recherches, ont étudié en détail <sup>70</sup> son application au système acroléine-hydroquinone. Leur conclusion est qu'on ne peut invoquer dans ce cas, ni la désactivation des molécules d'acroléine par l'hydroquinone ni leur activation par la lumière. En effet, l'antioxygène devrait s'opposer aussi bien à l'oxydation qu'à la condensation en disacryle, tandis qu'il gêne la première beaucoup plus que la seconde. Inversement la lumière favorise peu l'oxydation et accélère énormément la condensation. Bien que ces expériences ne fournissent aucun argument pour ou contre l'activation de l'oxygène, les auteurs ont préféré revenir à la théorie des peroxydes, que leurs travaux ont rendue classique <sup>71</sup>.

3) *La théorie des peroxydes* : Si l'on suppose, comme nous l'avons vu plus haut, que l'autoxydation d'un corps A débute par la formation d'un peroxyde  $A(O^2)$  — le symbole (O) désignant l'oxygène « actif », à propriétés plus oxydantes que le gaz libre —, un antioxygène agira en catalysant la destruction de ce peroxyde



et cela très rapidement, puisque l'effet protecteur est très puissant.

Ce sont là précisément les caractères des réactions entre

corps peroxydés, par exemple entre l'eau oxygénée et les iodates ou les periodates :

l'acide iodique décompose l'eau oxygénée et se retrouve intact.

l'acide periodique décompose l'eau oxygénée et se réduit en acide iodique.

Cela permet de supposer que la première réaction commence par la peroxydation de l'acide iodique par l'eau oxygénée, suivant :



et s'achève par la décomposition mutuelle des deux peroxydes :



On expliquera de la même façon la destruction de l'eau oxygénée par les iodures en admettant la formation d'un peroxyde primaire :



décomposé ensuite par l'eau oxygénée :



Le peroxyde  $\text{MI}(\text{O})$  n'est d'ailleurs pas nécessairement identique à un hypoiodite.

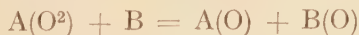
Ce qui précède étant admis, l'acide iodique et les iodures seront antioxygènes vis-à-vis d'un corps A si le peroxyde primaire d'autoxydation de A fonctionne comme l'eau oxygénée, c'est-à-dire si l'on a :



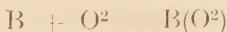
et °



Plus généralement, un corps B sera antioxygène pour un corps A grâce à une oxydation préalable, soit aux dépens du peroxyde primaire :



soit directe :



Il y aura ensuite destruction mutuelle des peroxydes, suivant :

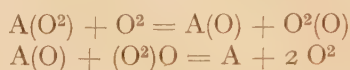


ou



Ainsi la seule condition pour qu'un corps puisse être antioxygène est qu'il soit « oxydable, mais pas trop » pour ne pas se transformer trop facilement en composé oxygéné stable inactif. Comme il n'est guère de corps inoxydable, la condition est large, ce qui s'accorde bien avec l'extension de la propriété antioxygène.

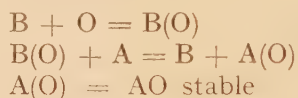
L'oxygène lui-même peut être antioxygène, comme le symbolisent les équations suivantes :



On sait en effet que la luminescence du phosphore cesse dans l'oxygène pur.

On peut même concevoir qu'un corps soit à lui-même son antioxygène s'il peut donner 2 peroxydes antagonistes. C'est peut-être là, d'après Moureu, l'explication de la stabilité à l'air d'un grand nombre de produits organiques, très oxydables et qu'on devrait s'attendre à voir brûler spontanément.

Enfin cette théorie de la catalyse négative est toute proche d'une théorie de la catalyse positive par peroxydes intermédiaires, qui se résumera par :



La seule condition pour que le corps B, ici prooxygène, devienne antioxygène, est qu'il réagisse mieux sur A(O) que sur A. Il doit suffire de peu de chose pour inverser l'effet catalytique, comme on le constate si souvent.

Comme le font remarquer ses auteurs, ce mécanisme revient à une désactivation par voie chimique des molécules actives.

On a surtout objecté à cette théorie son désaccord avec le théorème bien connu suivant lequel un catalyseur ne déplace pas l'équilibre.

L'antioxygène ne pourrait donc catalyser la destruction du peroxyde A(O<sup>2</sup>) sans catalyser en même temps et dans la même mesure, sa formation. A cela les partisans de la peroxydation répondent que la masse d'antioxygène n'est pas petite par rapport à celle des molécules *actives*, qu'elle peut même être grande par rapport à cette dernière et que dans ces conditions la valeur du théorème en question est discutable <sup>72</sup>.

M. G. DUPONT <sup>73</sup> estime qu'un antioxygène ne doit pas rester longtemps efficace s'il est soumis à la nécessité de réagir sans

cesse sur le peroxyde qui tend à se former. Aussi propose-t-il une explication un peu différente : celle de l'autocatalyse.

4) *L'autocatalyse* : La cinétique d'oxydation des terpènes, celle de l'acide  $\alpha$ -abiétique <sup>74</sup> indiquent une réaction autocatalytique (vitesse d'oxydation croissante au cours de la réaction) en même temps que des effets très nets d'inversion catalytique. Ainsi l'abiétate de cobalt, fortement prooxygène pour l'acide abiétique, devient antioxygène à faible dose. En admettant une autoxydation par peroxyde primaire, l'action catalytique peut s'expliquer de la façon suivante : le peroxyde primaire  $A(O)$  catalyse la réaction — ce qui constitue l'autocatalyse — ; l'antioxygène agit, soit en se combinant au peroxyde primaire pour donner un complexe inactif (c'est le cas de l'hydroquinone ou de l'abiétate de soude) soit en catalysant la transformation du peroxyde actif en composé stable inactif  $AO$ . Le catalyseur positif, au contraire, forme avec  $A(O)$  un complexe actif, ce qui évite l'évolution vers la forme inactive. L'inversion catalytique résulte d'une réaction entre les deux composés antagonistes :



selon la conception de Moureu et Dufraisse.

Il n'y a pas lieu de noter ici les applications, déjà extrêmement nombreuses, des découvertes mentionnées ci-dessus et notamment de celles qui ont trait à la catalyse antioxygène. Le nombre des théories successivement ou simultanément développées suffit à montrer la complication des phénomènes et la physionomie, jusqu'ici très particulière, des réactions de l'oxygène. La plupart des explications proposées font appel, comme on l'a vu, à la formation transitoire de composés peroxydiques. C'est également par là que nous croyons pouvoir interpréter la marche de l'oxydation des complexes organiques étudiés ci-après et, entre autres, celle, assez imprévue, des combinaisons manganésées.

---

## CHAPITRE II

### TECHNIQUE DES MESURES

Pour suivre la marche d'une autoxydation en milieu hétérogène, il faut :

1° Créer un système autoxydable de composition connue à l'abri de tout contact oxydant.

2° Le mettre à un instant déterminé en contact intime avec une atmosphère d'oxygène et maintenir ce contact jusqu'à la fin de la réaction.

3° Mesurer en fonction du temps soit la dépression à volume constant, soit la contraction à pression constante, ce qui permettra de construire la courbe :

$$m = f(t)$$

de la masse d'oxygène consommée en fonction du temps.

Cette courbe ne peut représenter la vitesse d'oxydation qu'à diverses conditions assez difficiles à réaliser. Nous décrirons d'abord l'appareillage employé et le mode opératoire dans le cas d'expériences sur l'hydroxyde manganeux, le premier composé que nous avons étudié. Nous discuterons ensuite la précision et la signification des mesures.

Pour créer le système autoxydable, nous introduisons dans le tube à réaction A (*fig. 1*) d'environ 200 cc, une quantité connue d'une liqueur titrée de potasse et une ampoule mince scellée contenant un volume connu d'une solution titrée du sel manganeux, par exemple 5 cc d'une solution de  $\text{SO}^4\text{Mn}$  à 1 mol - g/litre. Comme le tube sera agité violemment, la rupture de l'ampoule amènera en un temps très court la formation d'une dose connue d'hydroxyde manganeux autoxydable.

Pour réaliser une atmosphère d'oxygène nous avons d'abord procédé à une série de remplissages de tout l'appareil par de l'oxygène pur en faisant chaque fois le vide à la trompe à eau. Plus simplement, on obtient des résultats équivalents,

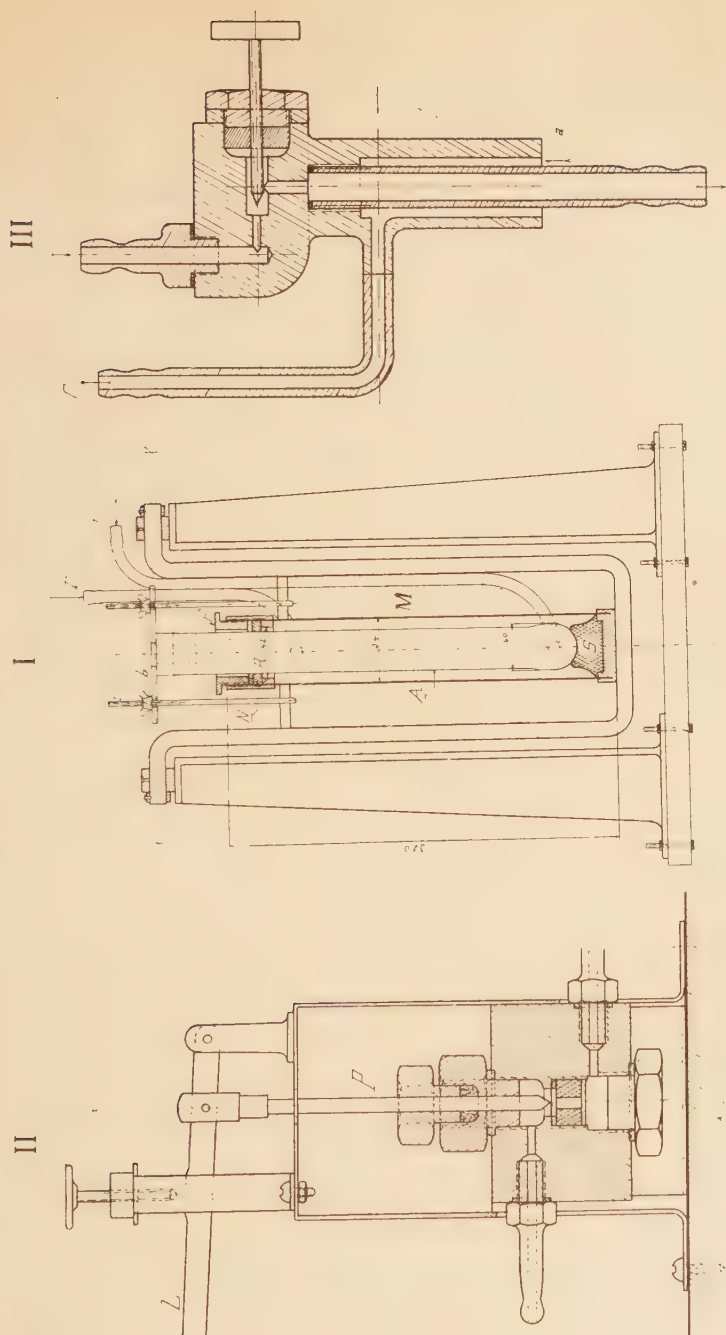


FIG. 1.

- I : Tube à réaction A dans son manchon oscillant.  
 II : Vanne à mercure V.  
 III : Pointeau fermant le tube à réaction A.

au degré de précision des mesures, en laissant barboter le gaz dans le liquide pendant une dizaine de minutes. Le courant d'oxygène arrive dans le tube A par un pointeau de bronze qui traverse le bouchon de caoutchouc, un tube plongeur en verre le conduit dans la solution. Il s'échappe du tube par l'espace annulaire a et se dirige par un tube C en caoutchouc épais vers les appareils de mesure qu'il balaie à leur tour avant de sortir, par le pointeau D (*fig. 2*).

Le gaz employé est de l'oxygène industriel d'air liquide, pris tel quel. Il titre environ 98 % O<sub>2</sub> et ne contient d'autre impureté qu'un peu d'azote qui ne gêne pas.

Pour obtenir un bon contact du gaz et du système oxydable, il faut recourir à une agitation énergique du liquide. On peut évidemment comparer l'oxydabilité de différents liquides en les exposant simplement à l'air (Lumière et Seyewetz pour les sulfites) ou dans une atmosphère d'oxygène (tubes barométriques de Moureu et Dufraisse) ou en y lançant un courant d'air, comme le faisaient Bigelow pour les sulfites et PASCAL<sup>75</sup> pour les complexes ferreux, mais avec des suspensions de solides comme les hydroxydes colloïdaux l'agitation est indispensable pour obtenir une vitesse de réaction suffisante. Quant aux complexes en solution étudiés par la suite, on verra que l'oxydation au ralenti laisse inaperçue la propriété la plus remarquable des complexes manganoux.

Les dispositifs les plus employés comportent un arbre à palettes tournant dans le liquide. C'est le principe des appareils de A. JOB<sup>43</sup>, de REINDERS et VLÈS<sup>57</sup> qui étudièrent ainsi l'oxydation des sulfites, nitrites et arsénites alcalins, de SAINT-MAXEN<sup>76</sup> dans un travail récent sur l'hydroquinone. Le vase à réaction est alors obturé par un joint de mercure ou un presse-étoupes. Nous avons préféré secouer directement tout le tube à réaction : on évite ainsi d'introduire dans le produit à traiter un agitateur fragile ou attaquant, on ne risque pas de fuites ou d'attaque au presse-étoupes, et surtout on arrive à oxyder le corps étudié — au moins les hydroxydes solides — plus vite et plus profondément que par tout autre mode d'agitation, ainsi que nous l'avons vérifié pour l'hydroxyde manganoux. En présence d'un excès de potasse, 5 milliatomes de Mn ont fixé les masses d'oxygène ci-après :

|                                         |                           |
|-----------------------------------------|---------------------------|
| agitateur tournant dans la suspension : | 46,75 mg. en 3/4 heure.   |
| agitation du tube à réaction            | : 49,2 mg. en 10 minutes. |

Bien entendu, cette agitation violente produit un échauffe-

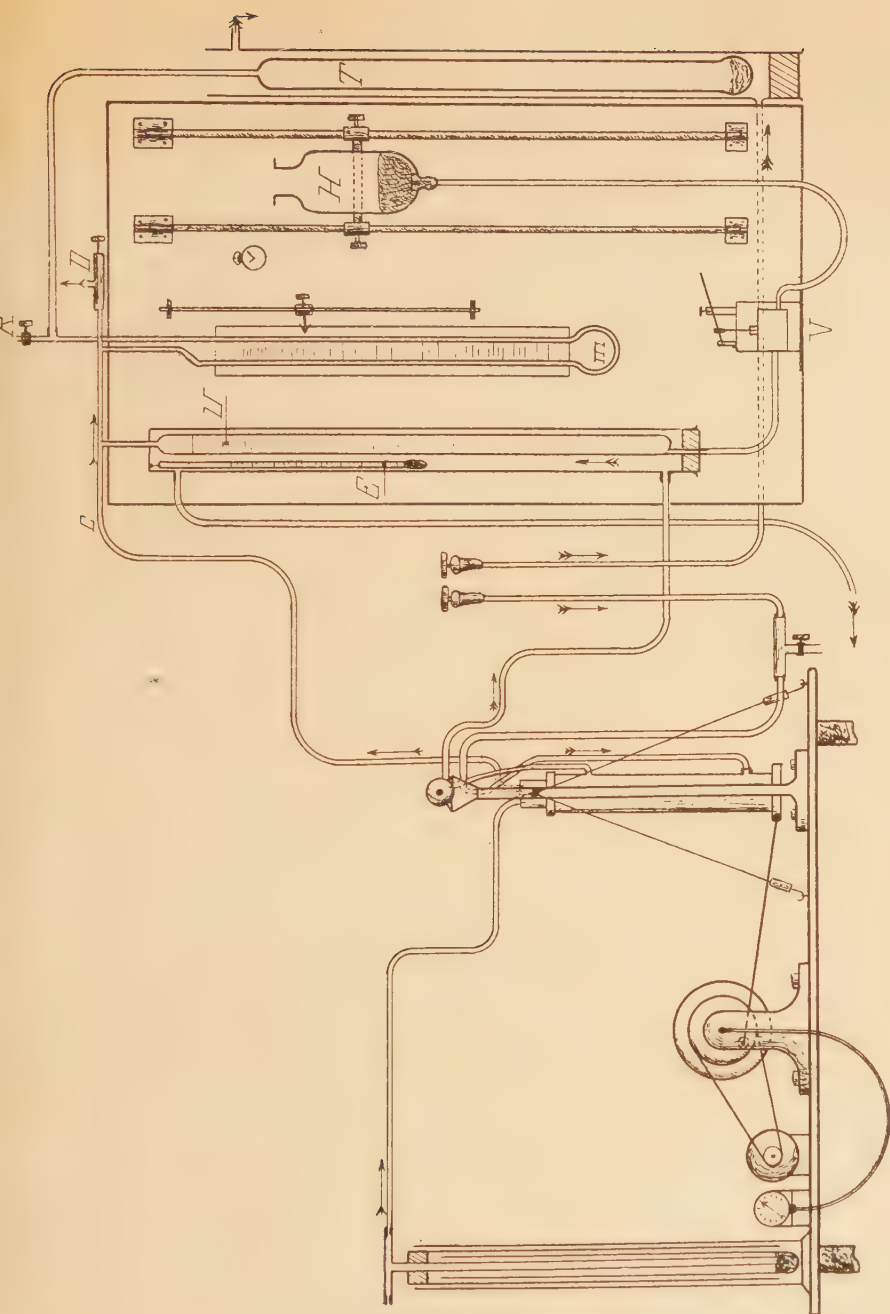


Fig. 2.

Ensemble du dispositif ;  
 → circulation d'oxygène ;  
 » » d'eau.

ment notable du liquide et surtout du gaz qu'il faut compenser soigneusement. Pour cela, un rapide courant d'eau circule entre le tube A et un manchon de bronze M (*fig. 1*) dans lequel le tube est monté. Un anneau de caoutchouc N est pressé sur un renfort R du manchon par le serrage d'un bouchon fileté F et forme joint étanche. Deux tubulures T et T' donnent passage au courant d'eau et tout l'ensemble est maintenu à une température uniforme et constante à  $1/10$  de degré près, ce qui est plus que suffisant.

Enfin tout le système oscille autour d'un axe horizontal xx' passant par le sommet du tube A. Une barrette d'acier b serrée sur deux tiges filetées t t' bloque le bouchon sur le tube à réaction.

Une bielle est attelée au bas du manchon M et à un plateau P entraîné par un moteur électrique à une vitesse variant de 200 à 1000 tours par minute, indiquée par un tachymètre monté sur l'axe du plateau. Il en résulte pour le tube A un mouvement pendulaire autour de xx' dans un plan vertical normal au plan de la *fig. 1* à raison de N oscillations doubles, d'amplitude 10 degrés, par minute. Les tubes de jonction restent à peu près immobiles.

L'agitation est extrêmement puissante, mais le fonctionnement assez brutal oblige à fixer tout l'appareil sur un bâti robuste et bien scellé. La marche est d'ailleurs très régulière et les essais bien reproductibles.

*Mesures :* Nous avons renoncé très vite aux mesures à volume constant, bien qu'elles soient plus faciles, parce que les autoxydations sont souvent sensibles aux variations de pression et que ces mesures sont difficiles à transformer en mesures absolues à cause de l'existence d'espaces nuisibles mal jaugés. Les mesures se font aisément à pression constante avec le dispositif classique de la burette à gaz : une rampe d'acier reçoit à l'entrée le tube C venant de l'agitateur et à la sortie le pointeau D d'échappement. On dérive sur elle une burette à gaz U de 60 cc graduée en dixièmes de cc, entourée d'un manchon de verre où circule le courant d'eau de réfrigération. Un thermomètre E en donne la température. Un manomètre à eau m, dérive sur la même rampe que la burette sert d'instrument de zéro très sensible et ses dénivellations sont compensées par l'afflux du mercure d'un réservoir mobile H, élevé à un niveau suffisant et laissé fixe pendant l'opération. Le mercure arrive à travers une vanne V, bloc d'ébonite percé de 2 canaux entre lesquels un pointeau p à course

variable (*fig. 1*) commandé à la main par un levier l, règle la communication. La manipulation est très précise et assez rapide pour permettre quatre lectures par minute, même quand l'absorption progresse à raison de 30 cc par minute.

Ce dispositif suffit pour des oxydations rapides et consommant un volume de gaz assez élevé (20 à 30 cc en quelques minutes), mais quand l'absorption est lente et faible, il vaut mieux se mettre à l'abri des variations de pression atmosphérique et de température en montant l'appareil en différentiel. Pour cela on dérive sur la branche libre du manomètre m un tube de verre T (*fig. 2*) d'environ 200 cc, contenant un peu d'eau et refroidi par la même circulation d'eau que le reste de l'appareil. Un robinet R permet de mettre le manomètre à l'air libre ou de le fermer sur T. Le système est alors entièrement isolé de l'atmosphère et, la température des 2 masses gazeuses opposées étant la même, ses légères variations accidentelles n'ont plus d'influence. On obtient ainsi une concordance convenable même pour des vitesses d'absorption de quelques  $\text{cm}^3$  à l'heure.

Le mode opératoire ressort de cette description : le tube A étant garni de ses réactifs et mis en place dans le manchon, on remplit de mercure la burette U pour en chasser l'air et on laisse passer l'oxygène pendant dix minutes environ, le pointeau D étant ouvert. On remplit de gaz la burette, on ferme la vanne V, on isole l'appareil en fermant les pointeaux et on met en route la circulation d'eau jusqu'à équilibre de température, indiqué à la fois par le thermomètre et par le manomètre m dont le niveau devient fixe. On note la hauteur barométrique et suivant qu'elle est au-dessus ou au-dessous de la normale, on fait sortir du mercure de la burette ou l'on y en renvoie, pour créer une dépression ou une surpression qui ramène l'atmosphère intérieure de l'appareil à 760 mm. On repère avec un index mobile le niveau de l'eau dans le manomètre m, on note le volume du mercure dans la burette et la température et l'on ferme le robinet R si l'appareil doit fonctionner en différentiel. On met en route l'agitateur et dès que le manomètre m commence à baisser, on déclenche un compte-secondes et on manœuvre la vanne V pour maintenir la pression intérieure constante. Si la réaction est trop rapide, un aide lit les volumes à des instants déterminés, au commandement de l'opérateur.

*Précision et signification des mesures :*

L'expérience ne donne, en somme, que la *contraction apparente*  $V$  du système à l'instant  $t$ . On l'attribue à la disparition, par voie de combinaison chimique, d'oxygène emprunté à un gaz saturé d'humidité à  $T^0$  absolu et à la pression 760 mm et on en déduit la masse d'oxygène sec entrée en réaction au temps  $t$  :

$$m = V_{a_0} d \frac{760 - f}{760} \cdot \frac{T_0}{T}$$

( $f$  = tension maxima de la vapeur d'eau à  $T^0$ ) et on construit par points la courbe :

$$m = f(t)$$

On apprécie facilement la *précision globale* d'une mesure par un dosage chimique d'oxygène combiné, lorsque celui-ci est tout entier décelable par un réactif. C'est le cas de l'hydroxyde manganeux qui se transforme en oxydes supérieurs faciles à titrer par iodométrie : en milieu sulfurique étendu, tout l'oxygène en sus de  $MnO$  libère l'iode de l'iodure de potassium suivant :



et on dose l'iode par l'hyposulfite.

Ce dosage classique est très rapide avec les peroxydes colloïdaux qui se dissolvent instantanément et très exact, ainsi que l'a vérifié, après bien d'autres, BARNEBEY <sup>77</sup>. Il s'applique aussi à l'hydroxyde cobalteux.

Dans tous ces cas, le résultat de la volumétrie concorde à 1% près, parfois mieux, avec celui de la mesure directe.

La masse totale d'oxygène consommée est donc connue avec une bonne exactitude. On peut admettre que la précision est du même ordre dans les expériences sur les solutions complexes où il n'y a plus de contrôle chimique possible.

Il est plus difficile d'apprécier la signification des mesures, c'est-à-dire de juger dans quelle mesure un diagramme  $m = f(t)$  renseigne sur la *vitesse* de la réaction entre l'oxygène et le corps autoxydable.

La contraction apparente  $V$  à un moment donné peut dépendre en effet de 3 causes :

- a) disparition d'oxygène par combinaison chimique ;
- b) dissolution d'oxygène dans le liquide ;

c) variation de volume des corps non-gazeux, due par exemple à la formation ou à l'oxydation d'un précipité, à l'émulsion de gaz dans le liquide par suite de l'agitation, etc.

Cette dernière cause n'a pas grande influence puisque le résultat final est exact. Pour observer la vitesse vraie, il faudrait donc rendre la vitesse de dissolution du gaz très grande devant la vitesse de combinaison. C'est ce que A. JOB<sup>43</sup> appelle réaliser la « saturation permanente » du liquide : donner à chaque instant, à chaque particule liquide, plus d'oxygène qu'elle n'en peut consommer. Pratiquement, on n'a que trois moyens de contrôle :

1° La concordance entre plusieurs essais dans les mêmes conditions.

2° L'existence d'une vitesse d'agitation minima *au-dessus* de laquelle la vitesse d'absorption mesurée n'augmente plus.

3° La proportionnalité entre la masse d'oxygène absorbée et le volume liquide mis en œuvre, du moins *au-dessous* d'un certain volume maximum dépendant de l'appareil utilisé.

La concordance des essais est beaucoup moins bonne que la précision finale de chaque mesure. On observe assez souvent des écarts importants de vitesse initiale. Ainsi le système :



correspondant à la composition moléculaire :



agité à 620 tours / minute à 15° donne les valeurs extrêmes suivantes :

TEMPS : OXYGÈNE ABSORBÉ EN MILLIGRAMMES.

|     | I    | II   | III  | IV    | Moyenne |
|-----|------|------|------|-------|---------|
| 15" |      | 8.5  | 11.3 | 11.3  | 10.35   |
| 30" | 17.0 | 17.5 | 24.0 | 24.15 | 20.4    |
| 45" | 27   | 27.5 | 34.5 | 34.5  | 30.8    |
| 1'  | 37.5 | 36.5 | 44.5 | 43.75 | 40.3    |
| 5'  | 57.0 | 55.5 | 56.  | 56    | 56.     |
| 10' | 58.5 | 57.0 | 56.5 | 56.5  | 57.5    |

Le contrôle iodométrique conduit pour ces essais aux erreurs relatives ci-après comptées en plus ou en moins selon que l'iodométrie donne un résultat inférieur ou supérieur à celui de la mesure directe :

$$- 0,5 \% + 1,4 \% - 0,2 \% + 3 \%$$

La concordance quoique médiocre est pourtant suffisante car le système :

$\text{SO}_4\text{Mn}$  à 1 mol-g/l : 5 cc      KOH 2.77 N : 20 cc

ou :                      0,2 (Mn + 11,08 KOH)

donne dans les mêmes conditions :

TEMPS : OXYGÈNE ABSORBÉ EN MILLIGRAMMES.

|     | I     | II   | III  | Moyenne |
|-----|-------|------|------|---------|
| 15" | 5.9   | 8.15 | 7.6  | 7.2     |
| 30" | 11.35 | 15.5 | 14.5 | 13.75   |
| 45" | 18.8  |      | 22.5 | 20.15   |
| 1'  | 25    | 32   | 29.3 | 28.75   |
| 5'  | 57.5  | 58.8 | 59.5 | 58.65   |
| 10' | 58.4  | 59.9 |      | 59.15   |

les écarts avec l'iodométrie étant respectivement :

— 1,15 %      — 0,3 %      + 0,5 %

Ces résultats suffisent à faire apparaître une différence dans la marche de l'oxydation (voir page 39 hydroxydes libres).

Il est probable que la faible vitesse initiale de certains essais est due à une rupture incomplète ou trop lente de l'ampoule au début de l'agitation. Alors la formation du corps oxydable n'est pas complète et il en résulte un diagramme  $m = f(t)$  déformé et au-dessous du diagramme réel. Du moins les différences de vitesse observées en faisant varier un des facteurs de la réaction : température, composition du système, agitation, sont nettement supérieures aux écarts ci-dessus.

Quant aux deux autres conditions précédemment posées et qui témoignent de la saturation permanente du système en cours d'oxydation, nous n'avons jamais pu les réaliser : la vitesse observée augmente toujours avec l'intensité de l'agitation, jusqu'à la vitesse limite de l'appareil (environ 1.000 tours/minute) ; au contraire, si l'on diminue de moitié le volume total de suspension d'hydroxyde, les masses d'oxygène absorbées dans un même temps diminuent un peu moins et d'autre part, l'erreur relative augmente. Aussi bien on peut douter que, pour des solides en suspension dans un liquide, l'expression « saturation permanente » ait encore un sens. Quant aux complexes manganésés tartriques ou manniques, qui, eux, sont en solution, au moins après quelques secondes de réaction, leur oxydabilité est si grande qu'il doit être bien difficile de les saturer d'oxygène.

Les valeurs numériques indiquées par la suite ne sont donc que relatives et s'entendent pour l'appareillage décrit, une vitesse d'agitation et un volume du système oxydable bien déterminés. Sauf indication contraire, les expériences étaient conduites à 620 t/m, et avec 25 cm<sup>3</sup> de suspension ou de solution.

Les résultats obtenus suffisent :

1° à comparer l'oxydabilité des différents systèmes étudiés ;  
2° à fixer l'allure de la réaction, car la *forme* des courbes obtenues, très variable avec la nature chimique du système étudié, reste au contraire semblable à elle-même lorsqu'on modifie seulement les proportions du mélange ; elle est même indépendante, dans une très large mesure, du mode opératoire : volume de produit traité, vitesse et mode d'agitation. Nous verrons que, sauf pour l'hydroxyde ferreux et les complexes qui en dérivent, la forme des diagrammes ne présente pas, à beaucoup près, l'uniformité qu'on pourrait attendre d'une réaction simple.

---

## CHAPITRE III

### HYDROXYDES LIBRES

Nous nous proposons de décrire dans ce chapitre la marche de l'oxydation des suspensions aqueuses des hydroxydes ferreux, manganéux et cobalteux précipités de leurs sels par la potasse. Nous indiquerons en outre l'influence de l'alcalinité du milieu et de la température.

Dans toutes ces expériences les mélanges autoxydables ont été constitués par :

5 cc d'une solution de sulfate métallique à 1 mol-g / litre, dans une ampoule scellée.

20 cc d'une solution de potasse à A mol-g/litre,

soit, avant le commencement de la réaction :

$n = 20. A$  millimolécules de potasse

et 5 milliatomes de métal qui précipiteront en tout ou en partie sous forme d'hydroxyde.

Les diagrammes représentent uniformément les masses d'oxygène, en milligrammes, fixées par 1 milliatome de métal précipité sous forme d'hydroxyde au début de la réaction (et non pas par tout le métal mis en œuvre), exemple : le système :  $\text{SO}^4\text{Mn}$  à 1 mol-g/l : 5 cc

$\text{KOH } 0,4 \text{ N}$  : 20 cc

contient avant réaction :  $n = 20. 0,4 = 8$  millimolécules KOH  
qui précipitent au départ : 4 milliatomes de métal  
en hydroxyde.

La consommation d'oxygène observée étant de 18 mmg à la 3<sup>e</sup> minute, on portera en ordonnée :  $18/4 = 4,5$  mmg  $\text{O}^2$ .

Ce mode de représentation permet de comparer directement les essais où tout le métal est précipité (excès d'alcali au dé-

part) et ceux où la précipitation n'est que partielle (excès de sel métallique). Il reste légitime pourvu qu'on l'applique à des essais contenant la même quantité totale du métal sous un volume total constant (25 cc dans nos mesures).

### Hydroxyde ferreux :

La marche de l'oxydation se révèle assez simple, comme il ressort du tableau ci-dessous :

|                                                                       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5          |
|-----------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------------|
| SO <sup>4</sup> Fe introduit (en millimol.)                           | 4.95 | 4.95 | 5    | 4.95 | 5          |
| KOH introduite (en millimol.)                                         | 6    | 8    | 12   | 20   | 55.4       |
| Fe précipité (en milliat.)                                            | 3    | 4    | 5    | 4.95 | 5          |
| O nécessaire pour Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup><br>(en milligrammes) | 24   | 32   | 40   | 39.6 | 40         |
| O absorbé (en milligrammes)<br>pour 1 milliatome Fe précipité :       |      |      |      |      |            |
| après..... 15'' . . . . .                                             | 3.25 | 1.9  | 1.9  | 1.7  | non mesuré |
| 30'' . . . . .                                                        | 4.9  | 3.75 | 4.35 | 4.28 | 2.64       |
| 45'' . . . . .                                                        | 6.45 | 5.3  | 6.0  | 6.35 | 4.2        |
| 1' . . . . .                                                          | 7.5  | 6.7  | 7.75 | 7.8  | 5.65       |
| 1' 15'' . . . . .                                                     | 8.3  | 7.7  | 8.07 | 8.   | 7.05       |
| 1' 30'' . . . . .                                                     | 8.57 | 8.15 | 8.11 | 8.05 | 7.8        |
| 1' 45'' . . . . .                                                     | 8.75 | 8.7  | 8.11 | 8.05 | 8.1        |
| 2' . . . . .                                                          | 8.75 | 8.7  | 8.11 | 8.05 | 8.2        |

Ces nombres sont traduits graphiquement sur la figure 3.

Il résulte de ces mesures que :

1<sup>o</sup> Avec un excès d'alcali (col. 3, 4, 5)

la masse d'oxygène consommée est proportionnelle au temps (diagramme rectiligne) ;

la vitesse de réaction décroît quand l'alcalinité augmente ;  
l'oxydation est limitée au degré ferrique.

O calculé : 39,6 et 40 mmg.

O mesuré : 39,85 40,55-41 mmg.

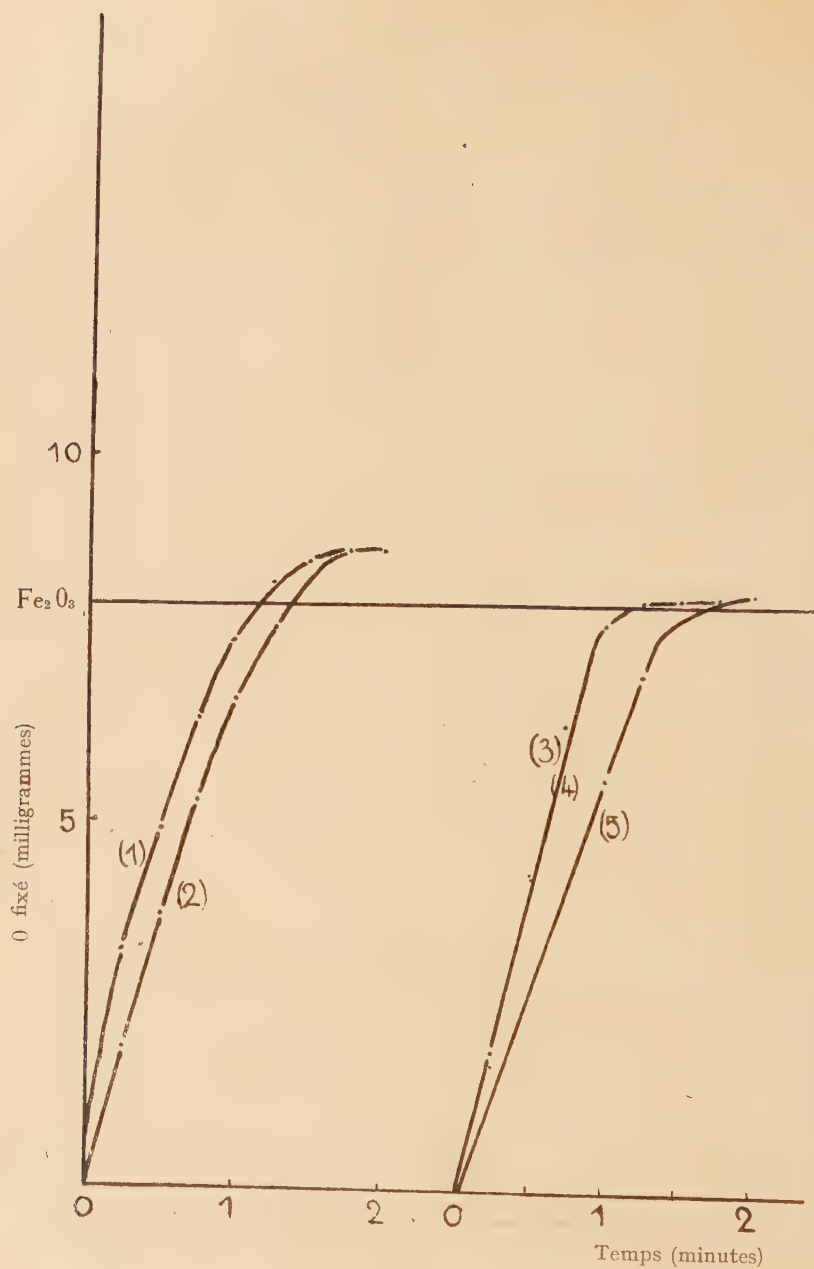


FIG. 3.

OXYDATION DE L'HYDROXYDE FERREUX

1-2 : excès de sel ferreux ;  
 3-4-5 : » » potasse.

2° Avec un excès de sel ferreux (col. 1 et 2)

la consommation d'oxygène reste à peu près proportionnelle au temps ;

la vitesse de réaction varie encore en sens inverse de l'alcalinité mais la limite d'oxydation paraît dépasser un peu la transformation en hydroxyde ferrique de la partie précipitée :

O calculé : 8 mmg/milli. Fe précipité ;

O mesuré : 8,75 et 8,7 mmg.

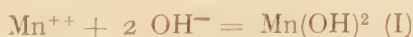
On vérifie facilement ce dernier résultat en titrant par le permanganate le sel ferreux restant : on lui trouve un pouvoir réducteur un peu inférieur à la valeur théorique. En effet, reprenons les 2 premiers essais :

|                                                                                      |                    |                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Fe précipité (milliatomes)                                                           | 3                  | 4                  |
| Fe total présent (milliatomes)                                                       | 4.95               | 4.95               |
| O nécessaire pour oxydation du ppté en Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> (milligrammes) | 24                 | 32                 |
| O effectivement absorbé (id.)                                                        | 27,1 — 27,2 — 27,3 | 33,6 — 34,2 — 34,5 |
| O fourni par MnO <sup>4</sup> K (id.)                                                | 11,5 — 12,0 — 12,6 | 5,0 — 4,8 — 4,95   |
| O total fourni au fer                                                                | 38,6 39,2 39,9     | 38,6 39,0 39,4     |
| O total absorbable (calculé)                                                         | 39,6               |                    |

Le sel ferreux non précipité a donc dû participer à l'oxydation par l'oxygène libre.

### Hydroxyde manganoux :

Ce composé bien connu, base des sels manganoux, s'obtient sous forme de précipité blanc colloïdal par action des alcalis fixes sur les sels manganoux en solution :



Il est très peu soluble dans l'eau :

$2.10^{-4}$  mol-g/litre (O. Tamm)

$4.10^{-4}$  mol-g/litre (Britton)

et sa formation n'exige d'après BRITTON <sup>78</sup>, qu'une dose d'alcali inférieure à celle que suppose l'équation (I) ; il reste donc mélangé à du sel manganoux inaltéré.

DE SCHULTEN <sup>80</sup>, qui l'a obtenu cristallisé, l'a trouvé, sous

cette forme, peu altérable à l'air en l'absence totale d'alcali, mais le produit colloïdal préparé selon (I) est au contraire très rapidement oxydé à l'air et transformé en composés bruns se rattachant aux oxydes supérieurs du manganèse. Ces derniers corps ont fait l'objet de nombreuses recherches :

Les premiers auteurs y ont vu en général des manganites manganoux ou oxydes salins  $\text{MnO}^2$ .  $x\text{MnO}$ . GORGEU <sup>81</sup> en a préparé plusieurs en oxydant l'hydroxyde ou les sels manganoux par l'air ou par le chlore ou l'eau oxygénée, mais leur degré d'oxydation ne paraît ni très constant ni bien d'accord avec les formules proposées. L'auteur cependant se refusait à admettre les résultats de Ad. CARNOT <sup>82</sup> qui par action de l'eau oxygénée sur un sel manganoux en milieu ammoniacal obtenait un manganite 5  $\text{MnO}^2$ .  $\text{MnO}$  assez bien défini pour servir au dosage du métal. FRANKE trouve, en oxydant par l'air  $\text{Mn(OH)}^2$  un sesquioxyde  $\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristallisé stable à l'air. J. MEYER <sup>83</sup>, après avoir obtenu par hydrolyse du manganicyanure de potassium un hydroxyde manganique  $\text{Mn(OH)}^3$  reprit l'étude de l'oxydation à l'air des sels manganoux en milieu alcalin ou ammoniacal <sup>84</sup>. Son mode opératoire ressemble en principe au nôtre : agitation à l'air et mesure du volume gazeux absorbé, mais l'auteur, estimant à priori que la réaction ne peut conduire qu'à  $\text{MnO}^2$  ou à  $\text{Mn}^2\text{O}^3$ , s'est contenté d'une précision si faible (à 18 % près de son propre aveu) qu'il n'est peut-être pas « prouvé indubitablement » qu'on obtient soit l'un soit l'autre de ces deux corps selon l'alcali employé, ni que dans le cas du sesquioxyde, le métal soit incontestablement trivalent.

Récemment enfin, GELOSO <sup>85</sup> a remarqué qu'il est impossible d'obtenir du bioxyde pur en précipitant les sels manganoux par le persulfate d'ammonium en milieu acide et a conclu dans ce cas à la formation de composés d'adsorption  $\text{MnO}^2$ .  $\text{MnO}$  dont la composition varie d'une façon continue avec les circonstances de formation, en particulier la présence de sels ferriques, énergiquement retenus dans le précipité. Il est possible que l'oxydation de  $\text{Mn(OH)}^2$  conduise à des composés de ce genre et c'est peut-être l'explication qu'entrevoyait GORGEU lorsqu'il parlait de manganites « équilibrés par rapport au milieu où ils ont pris naissance ».

On voit par ce résumé que la nature des produits d'autoxydation de l'hydroxyde manganoux est assez mal connue.

RECHERCHES PERSONNELLES :

Nous donnerons d'abord, comme précédemment, un tableau d'ensemble résumant la marche de la réaction :

|                                                             | 1    | 2    | 3    | 4     | 5     | 6     |
|-------------------------------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| SO <sup>4</sup> Mn introduit (millimol.)                    | 5    | 5    | 5    | 5     | 5     | 5     |
| KOH introduite (millimol.)                                  | 6    | 8    | 10   | 12    | 20    | 55.4  |
| Manganèse ppté (milliatom.)                                 | 3    | 4    | 5    | 5     | 5     | 5     |
| O absorbé (en milligrammes)<br>pour 1 milli. Mn précipité : |      |      |      |       |       |       |
| après... 15'' . . . . .                                     | 2.1  | 2.6  | 2.4  | 1.6   | 2.05  | 1.45  |
| 30'' . . . . .                                              | 2.7  | 3.3  | 4.2  | 3.5   | 4.08  | 2.71  |
| 45'' . . . . .                                              | 2.95 | 3.55 | 5.8  | 5.4   | 6.15  | 4.0   |
| 1' . . . . .                                                | 3.1  | 3.7  | 6.6  | 6.9   | 8.06  | 5.75  |
| 1' 30. . . . .                                              | 3.3  | 4.0  | 7.2  | 9.6   | 10.2  | 8.8   |
| 2' . . . . .                                                | 3.5  | 4.15 | 7.6  | 10.6  | 10.65 | 10.85 |
| 3' . . . . .                                                | 3.75 | 4.45 |      | 11.05 | 10.9  | 11.5  |
| 4' . . . . .                                                | 3.9  | 4.65 | 8.2  | 11.3  | 11.1  | 11.63 |
| 5' . . . . .                                                | 4.05 | 4.85 | 8.35 | 11.4  | 11.2  | 11.7  |
| 10' . . . . .                                               | 4.75 | 5.65 | 8.6  | 11.9  | 11.5  | 11.8  |
| 20' . . . . .                                               | 5.3  | 6.4  | 8.9  | 12.05 |       | 11.9  |
| 30' . . . . .                                               | 6.3  | 7.05 | 9.0  | 12.27 | 12.0  |       |
| 40' . . . . .                                               | 6.7  | 7.35 |      |       |       |       |

Au delà, la réaction continue encore quelque temps pour les deux premiers essais, elle ne progresse pratiquement plus pour les autres.

Ce tableau et les diagrammes (*fig. 4*) qui lui correspondent, suggèrent les remarques suivantes :

a) *Limite de l'oxydation* : En aucun cas, nous n'avons obtenu le bioxyde, contrairement aux indications de J. MEYER. Même en prolongeant l'agitation pendant plusieurs heures, en utilisant un grand excès d'alcali (Mn : 0, 4 milliat ; KOH : 8 millimol.) la proportion limite d'oxygène fixé n'a pas dépassé :

12 mmg environ /milliatome Mn précipité, quand l'alcali est en excès, quel que soit d'ailleurs cet excès ;

8 mmg /milliatome de Mn précipité, quand le sel manganoux est en excès.

Ce résultat est tout à fait différent de ceux que donne le fer.

b) *Marche de l'oxydation* : Le diagramme d'absorption

d'oxygène est moins simple que celui du fer ; on peut y distinguer 2 phases : une première, linéaire, de vitesse  $v_1$  à peu près égale à celle du fer, suivie assez brusquement d'une 2<sup>e</sup> phase de vitesse  $v_2$  très faible et lentement décroissante.

Quand l'alcali est en excès,  $v_1$  diminue lorsque l'alcalinité augmente, comme pour le fer, mais la durée de la phase rapide augmente et les diagrammes se coupent.

Quand l'alcali est en défaut, les graphiques conservent la même allure, mais la première phase est beaucoup plus courte et les diagrammes ne se coupent plus.

### Hydroxyde cobalteux :

Les produits de la réaction entre le sulfate cobalteux et la potasse présentent une oxydabilité très variable avec l'alcalinité du milieu ; la marche de l'oxydation est assez compliquée.

Voici d'abord les résultats d'une série de mesures :

|                                                          | (1) | (2)  | (3)  | (4)  | (5)   |
|----------------------------------------------------------|-----|------|------|------|-------|
| SO <sup>4</sup> Co introduit (millimol.) . .             | 5   | 5    | 5    | 5    | 5     |
| KOH introduite ( id. ) . . .                             | 8   | 10   | 12   | 20   | 55, 4 |
| Co précipité (milliat.) . . .                            | 4   | 5    | 5    | 5    | 5     |
| O absorbé (milligrammes)<br>pour 1 milliatome Co ppté :  |     |      |      |      |       |
| après : 30 sec. . . . .                                  |     | 0.66 | 0.88 | 0.75 | 0.42  |
| 1 min. . . . .                                           |     | 0.88 | 1.08 | 0.93 | 0.49  |
| 2 . . . . .                                              |     | 1.08 | 1.29 | 1.05 | 0.57  |
| 3 . . . . .                                              |     | 1.22 | 1.42 | 1.15 | 0.64  |
| 4 . . . . .                                              |     | 1.28 | 1.49 | 1.19 | 0.72  |
| 5 . . . . .                                              |     | 1.38 | 1.54 |      | 0.78  |
| 10 . . . . .                                             |     | 1.58 | 1.68 | 1.52 | 1.3   |
| 15 . . . . .                                             |     |      | 1.76 | 1.78 | 1.9   |
| 20 . . . . .                                             |     | 1.78 | 1.81 | 2.06 | 2.66  |
| 30 . . . . .                                             |     | 1.88 | 2.0  | 2.60 | 4.46  |
| 50 . . . . .                                             |     |      | 2.50 | 3.76 | 7.6   |
| 60 . . . . .                                             | 0.6 |      | 2.74 | 4.34 | 8.1   |
| 80 . . . . .                                             |     |      | 3.34 | 5.48 |       |
| 155 . . . . .                                            |     |      |      | 8.0  |       |
| O nécessaire pour Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup> : . . . | 8   | 8    | 8    | 8    | 8     |

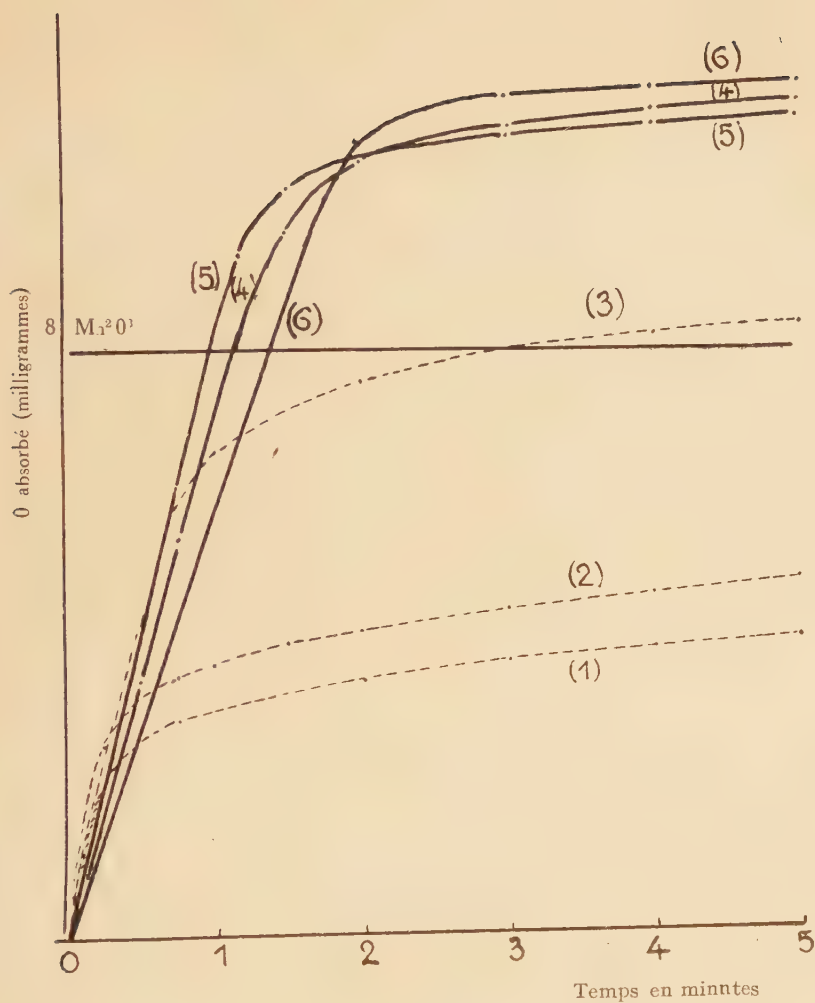


FIG. 4.

OXYDATION DE L'HYDROXYDE MANGANEUX

1-2 : excès de sel manganoux ;  
 4-5-6 : " " potasse.

La température dans tous ces essais était uniformément de  $10^0$ . Les diagrammes correspondants (*fig. 5*) où les points expérimentaux sont plus nombreux, précisent la marche de la réaction.

Il résulte de là que le système :  $\text{SO}^4 \text{Co} + \text{KOH}$  présente :

a) *une limite de réaction* très différente selon le milieu :

avec un excès d'alcali, on atteint le stade cobaltique (4, 5) ;

avec un excès de sel cobalteux, l'oxydation est insignifiante (I).

B) *une vitesse d'oxydation* étroitement dépendante de l'alcalinité du milieu et variable au cours de la réaction :

avec 55,4 millimol. KOH ( $\text{KOH}/\text{Co} = 11$ ), on atteint  $\text{Co}^2\text{O}^3$  en 60 minutes ;

avec 20 millimol. KOH ( $\text{KOH}/\text{Co} = 4$ ), on y arrive en 155 minutes seulement.

De plus l'oxydation a lieu en 2 phases, bien distinctes sur le graphique n° 3 (20 KOH) : assez rapide pendant les 5 premières minutes, la réaction prend ensuite une marche régulière nettement plus lente. La comparaison des diagrammes de la *fig 5* — les valeurs numériques correspondantes ne figurent pas toutes au tableau précédent — montre que la 1<sup>re</sup> phase est d'autant plus courte et moins importante que le milieu est plus alcalin ; au contraire, l'alcalinité favorise la réaction en 2<sup>e</sup> phase.

#### *Influence de la température :*

Il est probable que la température influe sur la vitesse d'oxydation des hydroxydes ferreux et manganeux, mais les réactions sont trop rapides dès la température de  $10^0$  pour qu'il soit facile de le vérifier. Pour le cobalt, au contraire, l'effet est facile à mettre en évidence : le système :

$5 \text{SO}^4\text{Co} + 20 \text{KOH}$ , qui, à  $10^0$ , s'oxyde en  $\text{Co}^2 \text{O}^3$  en 155 minutes, n'exige plus que 70 minutes à  $16^0$  7. Son diagramme se confond presque alors (n° 6) avec celui du système :

$5 \text{SO}^4 \text{Co} + 55,4 \text{KOH}$ , (n° 5) relevé à  $10^0$ .

#### *Influence de l'anion :*

Nous avons reproduit les essais précédents en remplaçant les sulfates par les chlorures : si les valeurs numériques varient

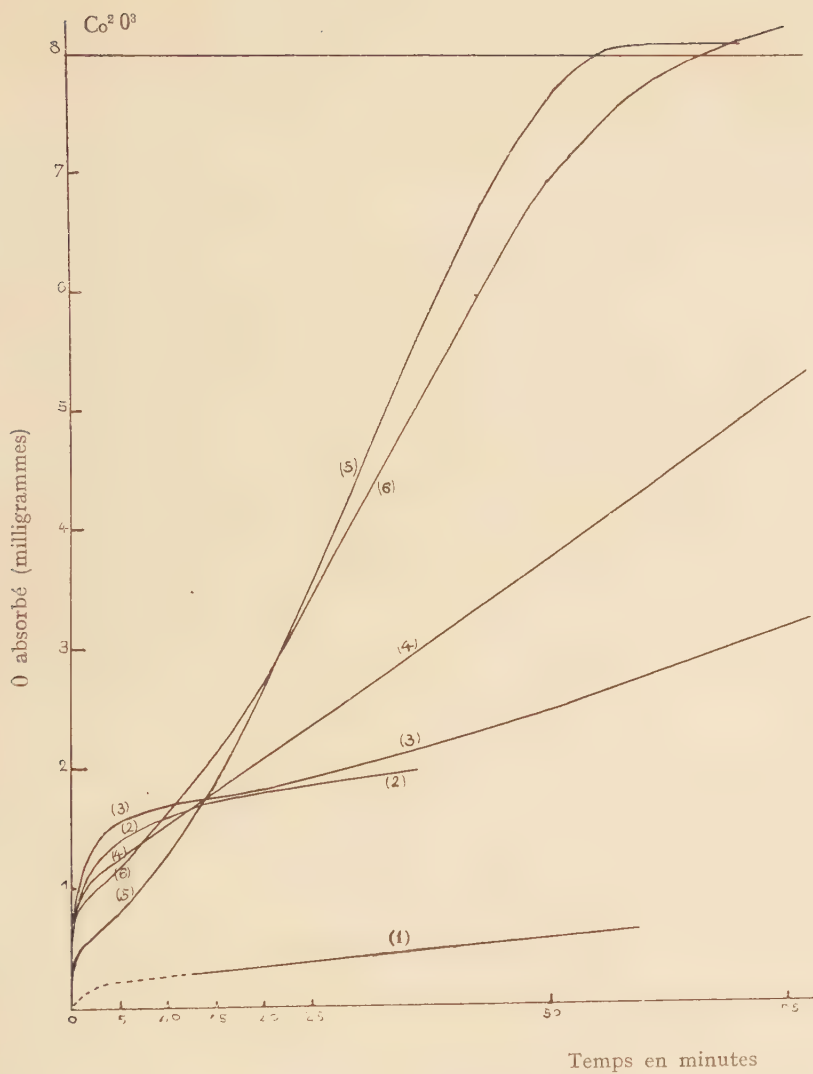


FIG. 5.

OXYDATION DE L'HYDROXYDE COBALTEUX

1 : excès de sel cobalteux ;

3-4-5-6 : » » potasse.

un peu, les limites atteintes et la forme des courbes ne changent pas.

*Réaction du sulfate cobalteux sur la potasse :*

On sait que cette réaction qui doit aboutir à l'hydroxyde cobalteux selon :



donne en fait des produits d'aspect assez variable selon les proportions relatives de cobalt et d'alcali et le mode opératoire. Il peut être intéressant de rapprocher ces singularités dans la formation des dérivés cobalteux basiques des singularités décrites plus haut dans leur oxydation. Les données sur la réaction cobalt-alcali, assez nombreuses, sont quelquefois divergentes :

En traitant à chaud, en atmosphère inerte, le sel cobalteux par un grand excès d'alcali concentré, on obtient une solution d'un bleu intense, où les premiers auteurs ont cru voir un dérivé de  $\text{CoO}_2$ , mais qui en fait, est formée d'hydroxyde cobalteux (DONATH)<sup>86</sup>. DE SCHULTEN<sup>87</sup> en a isolé une poudre cristalline violet foncé qu'il a décrite comme l'hydroxyde cobalteux cristallisé, mais HANTZSCH<sup>88</sup> considère le dépôt cristallin ainsi obtenu comme de la potasse teintée en bleu par le liquide et accompagnée d'un peu de cristaux d'hydroxyde rose.

L'addition à froid d'un excès d'alcali étendu donne avec les sels cobalteux un *précipité bleu* qui vire ensuite au rose. On a considéré cette forme bleue comme un sel basique et le précipité rose comme l'hydroxyde, mais, toujours selon HANTZSCH, il s'agit là de deux formes isomériques de l'hydroxyde : le corps bleu retient bien du sel cobalteux, mais par adsorption et non par combinaison, et il l'abandonne par ébullition prolongée avec de l'eau, sans pour cela changer de couleur. Quelques différences de propriétés chimiques conduisent Hantzsch à formuler les corps bleu et rose respectivement :



D'autre part, l'addition ménagée d'alcali, le cobalt restant en excès, conduit à un *précipité* nettement *vert* dont Hantzsch ne s'est pas occupé, et qui serait, d'après STILWELL<sup>89</sup>, un mélange d'hydroxyde et de sel basique de cobalt. Pour cet auteur, le produit rose final est un sel basique. En effet, BRITTON en suivant à l'électromètre la précipitation, trouve un point singulier pour 1,93 équivalent de NaOH au lieu de 2.

Enfin, DE WEISER et MILLIGAN <sup>90</sup>, étudiant aux rayons X les composés précédents trouvent que les formes verte et bleue ne sont qu'une seule et même variété, différente par sa structure de la forme rose en laquelle elles tendent à se transformer, cette transformation étant toutefois empêchée par la présence de sucres, de polyalcools et par les sels cobalteux eux-mêmes.

Nous avons constaté qu'on peut suivre la marche de la réaction cobalt-alkali en observant simplement les changements de couleur des précipités qui se forment. En ajoutant progressivement une liqueur titrée de l'un des réactifs à une quantité connue du second, maintenue en atmosphère d'hydrogène et agitée énergiquement par un moyen mécanique, on peut reproduire les corps signalés ci-dessus et dans des conditions assez bien définies.

A) *Addition d'alkali au sulfate cobalteux :*

Les premières gouttes d'alkali donnent un précipité bleu-violacé qui devient bleu-vert avec un peu plus de potasse, puis on observe un virage assez net et fidèle, le précipité devenant d'un *bleu-intense*, pour une dose de potasse à peu près indépendante des concentrations initiales des solutions et de la vitesse d'affusion de l'alkali. Il reste au moment de ce virage un excès de sel cobalteux dans le système, car on trouve sensiblement

$$\frac{\text{KOH}}{\text{Co}} = 1,7 \text{ au lieu de } 2$$

Voici quelques résultats :

|                                                                               |        |       |       |      |       |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|------|-------|
| Co introduit (milliatomes). . .                                               | 10.77  | 10.77 | 12.77 | 12.5 | 5.385 |
| KOH nécessaire (millimol.) pour<br>pptation en $\text{Co}(\text{OH})^2$ . . . | 21.54  | 21.54 | 25.54 | 25   | 10.77 |
| Concentration initiales                                                       |        |       |       |      |       |
| du cobalt . . . . .                                                           | 0,2 N  | 0,2 N | 0,2 N | N    | 0,1 N |
| de la potasse . . . . .                                                       | 2.77 N | N     | N     | N    | N     |
| KOH pour virage au bleu . .                                                   | 18.4   | 18.3  | 18.7  | 21.6 | 9.55  |
| $\frac{\text{KOH}}{\text{Co}}$                                                | 1.71   | 1.70  | 1.735 | 1.73 | 1.77  |

Si, à ce moment, on abandonne le précipité en atmosphère inerte, il vire lentement au bleu-vert : bleu par réflexion, vert par transparence (I).

Si au contraire, on continue l'addition de potasse, on peut dépasser, même de beaucoup, le rapport  $\frac{\text{KOH}}{\text{Co}} = 2$  sans que le précipité change notablement d'aspect, mais quand ensuite on l'abandonne au repos, il vire au rose, d'autant plus vite que l'excès d'alcali est plus grand (2).

B) *Addition de sulfate cobalteux à la potasse :*

Ici chaque goutte de sel donne un précipité bleu intense qui vire au rose en quelques instants. Si l'on opère assez lentement pour que ce virage ait le temps de se produire, on arrive pour  $\frac{\text{KOH}}{\text{Co}} = 1,7$  à un précipité gris-bleu (3) beaucoup moins gélatineux que les produits bleu-verts précédents. Abandonné au repos, il se rassemble très bien et la liqueur surnageante présente la coloration rose des sels cobalteux.

C) *Mélange rapide des réactifs :*

Lorsqu'on mélange brusquement les deux solutions, par exemple en brisant dans la potasse une ampoule de sulfate cobalteux comme dans les essais d'autoxydation, les résultats sont un peu différents :

avec un excès d'alcali on obtient bien le précipité bleu intense (4) virant au rose assez vite, mais avec un excès de cobalt  $\left(\frac{\text{KOH}}{\text{Co}} = 1,7\right)$  il se forme un précipité d'un vert franc très gélatineux et qu'on peut laisser des jours entiers, même à l'air, sans qu'il change d'aspect (5).

De tous les composés auxquels on aboutit dans ces divers essais, seul le corps rose peut subsister en présence d'alcali, il se montre alors très oxydable à l'air.

Seul le corps gris-bleu obtenu en (B3) abandonne l'excès de cobalt, en présence duquel il s'est formé. Les autres (A1, C5) ne donnent par essorage qu'un liquide parfaitement incolore. Ces trois derniers composés se montrent de plus faiblement oxydables à l'air : le corps vert (C5) ne l'est même pratiquement pas.

En somme le résultat de la réaction cobalt + alcali dépend essentiellement des conditions de précipitation :

Quand le précipité se forme en présence d'alcali (B3 ; C4) on obtient d'abord un précipité bleu intense virant au rose ;

la teinte gris-bleu de B<sub>3</sub> paraît bien due à une transformation superficielle au contact de l'excès de cobalt ajouté en finale.

Quand le précipité se forme en présence d'un excès de cobalt (A<sub>1</sub>, C<sub>5</sub>) on observe bien la formation du corps bleu intense précédent, mais il passe ensuite au bleu-vert, d'autant plus vert que l'opération a été plus rapide. Si l'on rend le mélange des réactifs quasi instantané, on n'observe même plus le corps bleu, il ne reste qu'un précipité colloïdal franchement vert et inoxydable.

La formation du corps bleu constitue un point singulier de la réaction correspondant à un rapport  $\frac{\text{KOH}}{\text{Co}}$  constant et égal à 1,7.

Ces quelques observations ne prétendent évidemment pas à décider de la constitution de tous ces produits, mais rapprochées des résultats de HANTZSCH elles expliquent assez bien les singularités des diagrammes d'oxydation. Si l'on admet que le corps bleu constitue une forme de l'hydroxyde, passant à la forme rose à la faveur d'un excès d'alcali, il suffit d'admettre que cette forme bleue est plus oxydable que la rose pour retrouver les 2 phases du diagramme :

1<sup>re</sup> phase rapide : oxydation directe du corps bleu.

2<sup>e</sup> phase plus lente : oxydation de la forme rose seule subsistante.

Quand l'alcalinité augmente, la 1<sup>re</sup> phase tend à s'évanouir, la transformation en variété rose étant accélérée ; la pente de la 2<sup>e</sup> portion du graphique se relève, l'oxydation de la forme rose étant favorisée.

Enfin, avec un excès de sel cobalteux, le mélange brusque des réactifs, tel qu'il est fait dans l'appareil, ne donne que la forme verte inoxydable.

### Conclusions :

Malgré les nombreuses restrictions qui diminuent l'intérêt des valeurs numériques, nous pouvons tirer de ce qui précède les conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> On peut réaliser des conditions expérimentales assez bien définies pour reproduire fidèlement l'évolution d'un système autoxydable, même formé d'un précipité colloïdal en suspension. C'est la justification du mode opératoire décrit ci-dessus.

2<sup>o</sup> Il est légitime d'admettre que la complication des dia-

grammes qui va en augmentant du fer au cobalt traduit une complication progressive de la réaction. L'hydroxyde de fer s'oxyde certainement d'une façon plus simple que les deux autres.

3° Pour l'hydroxyde manganoux, les limites d'oxydation atteintes :

3/4 O pour I Mn avec excès de potasse,  
1/2 O pour I Mn avec excès de sel,

correspondent aux formules :  $3 \text{ MnO}^2$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{MnO}^2$ ,  $\text{MnO}$  ou  $\text{Mn}^2\text{O}^3$ .

Il n'est cependant pas probable qu'il s'agisse de composés définis, car les valeurs limites varient légèrement d'un essai à l'autre et sont un peu plus fortes quand on part du chlorure manganoux. Nous préférierions admettre la formation de composés d'adsorption de  $\text{MnO}^2$  et  $\text{MnO}$  : la 1<sup>re</sup> phase de la réaction représenterait ainsi l'oxydation de  $\text{Mn}(\text{OH})^2$  libre, la seconde, l'oxydation lente du composé formé. Un excès d'alcali prolonge la 1<sup>re</sup> phase en s'opposant à la combinaison de  $\text{MnO}^2$  et  $\text{MnO}$ . Il est également peu probable que le produit obtenu avec un excès de sel manganoux soit un dérivé du manganèse trivalent, bien qu'il réponde à la formule  $\text{Mn}^2\text{O}^3$  : on ne s'expliquerait pas bien dans ce cas la réaction en 2 phases ; le fer, qui passe incontestablement à la trivalence, donne un diagramme d'allure plus uniforme.

4° Pour le cobalt, on a vu que l'étude de la précipitation des sels cobalteux et de l'oxydation des produits obtenus conduit à distinguer trois sortes de composés. Les résultats s'interprètent bien en admettant que le produit primaire de la précipitation : corps bleuintense, est une forme très oxydable de l'hydroxyde, capable de se transformer, en milieu alcalin, en hydroxyde rose, un peu moins oxydable, et, en présence d'un excès de cobalt, en sel basique ou composé d'adsorption vert inaltérable à l'air.

---

## CHAPITRE IV

### COMPLEXES TARTRIQUES

Les solutions alcalines complexes dont nous étudions ici l'autoxydation ont été préparées et traitées comme les suspensions d'hydroxydes libres : le produit organique : tartrate, mannite, et la potasse sont introduits directement, en solution, dans le tube à réaction; le sel métallique - chlorure manganeux ou cobalteux, sulfate ferreux — est placé dans une ampoule de verre léger. Pour les complexes cobalteux, à l'oxydation très lente, l'ampoule est introduite scellée, après que le chauffage du col à la lampe a raréfié l'air intérieur. On est ainsi averti de la rupture par une brusque dénivellation du manomètre, que l'on a tout le temps de repérer avant que l'oxydation soit appréciable. On connaît par là exactement l'instant initial de la réaction. Pour les complexes manganeux et ferreux au contraire, dont l'oxydation est très rapide, on brise la pointe capillaire de l'ampoule avant de l'introduire afin de laisser rentrer l'air et d'éviter une contraction supplémentaire qu'on n'aurait pas le temps de corriger. Il n'y a pas pour autant de mélange des solutions. Le passage de l'oxygène destiné à balayer l'air de l'appareil et à saturer les solutions est sans action appréciable sur les solutions alcalines de tartrate ou de mannite : des essais à blanc montrent en effet que ces mélanges ne s'oxydent pas pendant la durée d'un essai.

La réaction du sel métallique et la dissolution du précipité d'hydroxyde qui se forme quelquefois à la rupture de l'ampoule sont pratiquement instantanées grâce à la violence de l'agitation.

Les solutions étudiées occupent toujours un volume de 25 cc. Leur composition au moment où se forme le complexe oxydable (à la rupture de l'ampoule) est, sauf indication contraire :

|                                         |                                 |
|-----------------------------------------|---------------------------------|
| Métal :                                 | 1 milliatome (1cc solution N.); |
| Tartrate neutre de potasse ou mannite : | a millimol ;                    |
| Potasse                                 | b millimol ;                    |

ce qu'on représente par :  $1/a/b$  et qui correspond aux concentrations suivantes :

$0,04 (M + a TK^2 + b KOH)$  en atomes ou mol. g. /litre

Les résultats sont exprimés par les diagrammes habituels :  
 $m = f(t)$

### Complexes du fer.

L'oxydation de ces complexes rappelle beaucoup celle de l'hydroxyde ferreux libre : elle est également limitée et très rapide.

*Vitesse de la réaction* : L'oxydation dans les conditions de nos expériences est presque instantanée. On fixe en 15 secondes, de 50 à 95 % de l'oxygène total ; en 30 secondes, de 80 % à 97 %.

La vitesse initiale décroît assez fort pour des doses élevées de tartrate ou d'alcali, comme il ressort du tableau ci-dessous qui donne les masses d'oxygène absorbées en 15 secondes par 1 milliatome de fer.

| b = KOH introduite (en millimol.). . . . . | 25  | 50   | 100 |
|--------------------------------------------|-----|------|-----|
| a = Tartrate introduit ( <i>id.</i> )      |     |      |     |
| 10 . . . . .                               | 8.5 | 8.2  | 7.1 |
| 25 . . . . .                               | 7   | 6.9  | 5.  |
| 45 . . . . .                               | 5.3 | 4.15 |     |

*Limite de la réaction* : L'oxydation est très nettement limitée : on n'obtient plus aucune absorption au bout de 2 à 3 minutes au plus.

La limite atteinte est *légèrement supérieure* à celle qui correspond au passage du fer à l'état ferrique :

calculé pour  $Fe^2O^3$  : 8 mmg.  $O^2$   
trouvé : 9,35 à 8,4 mmg.

Les teneurs élevées en alcali et en tartrate correspondent à la limite la plus basse.

Il n'y a donc qu'un *très faible transport d'oxygène sur le tartrate*.

*Propriétés de la solution :*

Le liquide oxydé présente une teinte allant du vert clair au rouge rouille des sels ferriques à mesure qu'on diminue l'alcalinité et la dose de tartrate :

système : 1/10/25 : vert clair ;  
               1/10/2 . jaune verdâtre ;  
               1/2/2     rouille.

Le fer y est complètement dissimulé aux alcalis, au sulfocyanate et au ferro-cyanure de potassium. Il se révèle à ces derniers dès que l'on acidifie la liqueur, mais il suffit de neutraliser par la potasse ou la soude pour retrouver la liqueur jaune limpide initiale.

Les solutions complexes manganiques ou cobaltiques n'offrent pas cette stabilité : les solutions manganiques rouges, traitées par un acide minéral, prennent une teinte plus claire, indice de leur transformation en un composé différent (A. JOB)<sup>91</sup> et la réaction inverse n'est pas possible. Les solutions cobaltiques sont encore moins stables.

L'absence presque complète d'oxydation du tartrate en présence du fer donne à penser que la préparation des composés ferritartriques doit être relativement facile. On en a signalé en effet plusieurs dont les descriptions sont concordantes :

Le Dictionnaire de Chimie de Würtz indique un « tartrate ferrique » et des « tartrates ferrico-alcalins » :



obtenus par dissolution d'hydroxyde ferrique, fraîchement précipité, dans l'acide tartrique ou les tartrates acides alcalins. Ces composés sont évidemment des complexes car leur fer est masqué aux alcalis, au sulfocyanate et au ferrocyanure.

La même préparation, appliquée par PICKERING<sup>92</sup> aux acides maulique et citrique, lui a donné des complexes de même formule  $R^3Fe^2$ . L'action prolongée de l'hydroxyde ferrique transforme ces corps d'abord en complexes ferriques :  $R^3Fe^2$ ,  $Fe^2O^3$  solubles, puis en sels basiques métamères insolubles.

Par double décomposition entre le nitrate ferrique et le tartrate de potasse, ROSENTHALER et SIEBECK <sup>93</sup> précipitent un tartrate basique :



donc différent des précédents.

La même réaction, appuyée de l'étude physico-chimique des solutions, conduit FRANKE <sup>94</sup> à un acide ferritartrique  $(\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^6\text{Fe})\text{H}$  et à son sel de sodium, poudre ocre. La précipitation par l'alcool du mélange nitrate ferrique et tartrate de soude lui donne le sel de sodium de l'acide tritartro ferrique solide jaune citron :



Enfin, par l'étude des anomalies de pouvoir rotatoire des mélanges dissous nitrate ferrique, tartrate de soude avec ou sans alcali, PARISELLE <sup>95</sup> a été amené à ajouter aux composés de FRANKE un complexe hexasodé :



Ceux de ces dérivés qu'on a isolés à l'état solide sont d'ailleurs peu stables et se décomposent facilement par autoréduction.

### Complexes du manganèse.

Lorsqu'on traite par un alcali fixe une solution de sel manganeux en présence d'un excès de tartrate alcalin, on observe pendant quelques instants un précipité blanchâtre qui se dissout très vite en donnant une solution manganeuse complexe où le métal est dissimulé à des excès considérables d'alcali.

Cette solution est éminemment oxydable : exposée à l'air elle se colore en rouge profond et ne tarde pas à flocculer en donnant un précipité brun ou noir qui renferme des oxydes supérieurs du manganèse. On retarde cette décomposition en employant un grand excès de tartrate ; on l'accélère au contraire par action de la chaleur, par simple dilution et aussi en séparant de la liqueur le précipité à mesure de sa formation.

La composition de ces liqueurs tartriques de manganèse, comme de celles de cobalt et de fer, a été souvent étudiée au

point de vue de la dissimulation des métaux aux alcalis. On y a distingué divers composés définis : sels simples, basiques ou complexes.

FLEISCHER <sup>96</sup> a décrit un tartrate manganoux cristallisé obtenu en réduisant le permanganate par l'acide tartrique chaud ; FRAUHERZ <sup>96</sup> a entrevu un « tartrate manganoso-potassique », non précipitable par les alcalis, en dissolvant le carbonate manganoux dans la crème de tartre. DESCAMPS <sup>97</sup> puis BAUDRAN <sup>98</sup>, en partant du bioxyde hydraté ont préparé de la même façon un « tartrate manganicopotassique » cristallisé dont ils ont donné l'analyse et dans lequel le manganèse n'est pas précipité par les alcalis.

O. TAMM <sup>99</sup> a étudié l'équilibre entre les complexes manganotartrique, citrique, lactique et leurs deux composants : l'hydroxyde manganoux et le sel de sodium de l'acide organique. Ses expériences qui consistaient à agiter longuement la solution du sel avec un excès d'hydroxyde en suspension montrent surtout qu'on peut retenir en solution beaucoup plus de métal lorsqu'on cherche à former l'hydroxyde en présence du sel organique, suivant le mode opératoire que nous avons indiqué en commençant. L'hydroxyde préparé à part est beaucoup moins soluble.

Enfin, une étude physico-chimique récente de MATHIEU <sup>100</sup>, complétant celle d'AMADORI <sup>101</sup>, conduit à distinguer dans les solutions tartriques du manganèse bivalent 3 composés :

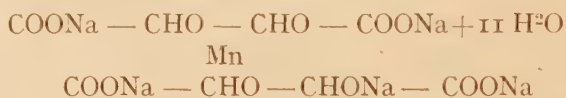
- un tartrate simple, par réaction entre des solutions équimoléculaires d'acide tartrique et de sel manganoux,
- un sel basique, formé en milieu peu alcalin,
- un manganotartrate complexe, avec un excès de tartrate et d'alcali.

Ce dernier composé se révèle très oxydable.

Cette oxydation qui nous intéresse surtout ici a été étudiée en détail pour la première fois par A. JOB <sup>102</sup>, parallèlement à celle des liqueurs cobaltotartriques. Dans ce travail remarquable, l'auteur montre que la masse totale d'oxygène fixé par le complexe cobalteux augmente indéfiniment avec le temps, alors que l'oxygène « actif » disponible, qu'on peut doser par oxydation du pyrophosphate ferreux alcalin, est en quantité limitée. Il y a donc réaction du cobalt oxydé sur le tartrate. L'auteur réussit à restreindre cette action et à limiter la fixation d'oxygène par addition de glycérine. En réglant convenablement l'alcalinité, on atteint alors un maxi-

num d'oxygène actif correspondant au passage du cobalt en  $\text{Co}^2\text{O}^3$ , tandis que la dose totale d'oxygène fixé correspond à  $\text{CoO}^2$ . Ce résultat suggère tout naturellement l'hypothèse classique du peroxyde intermédiaire : l'oxydation du cobalto-tartrate aurait lieu par formation primaire d'un complexe du Co tétravalent, que le corps organique réduit à mesure, partie en complexe trivalent, partie en complexe bivalent apte à se réoxyder. C'est un exemple type de transport d'oxygène.

A. JOB indique brièvement que le résultat est le même avec le manganèse mais de plus le complexe manganique final peut être isolé <sup>91</sup> : la solution oxydée, rouge sombre, maintenue en atmosphère d'oxygène et en milieu très sodique, laisse déposer des cristaux verts de formule :



C'est un dérivé du manganèse trivalent, soluble en rouge dans l'eau pure, avec décomposition rapide, soluble en vert dans les liqueurs tartriques concentrées, en rouge dans des liquides à la fois tartriques et alcalins ; évolution dont l'auteur a donné la théorie.

Ces résultats sont complétés par ceux plus récents d'AMADORI <sup>101</sup> qui signale un « tartrate manganomanganique »  $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^6 \text{Mn} \cdot \text{MnOH} \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$ , à côté d'un tartrate mangani-sodique,  $(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^6)^2 \text{MnNa}^5 \cdot 11 \text{H}^2\text{O}$ , en cristaux verts, qui doit être le complexe de Job. Le sel potassique correspondant par contre ne se sépare pas. Enfin, il décrit les flocculats bruns ou noirs de décomposition de ces complexes comme des manganites de manganèse et de métal alcalin, dont le degré d'oxydation dépend de l'alcalinité du milieu, et cette description est certainement plus exacte que celle de J. MEYER <sup>84</sup> qui n'a voulu y voir que du bioxyde ou du sesquioxyde hydratés de manganèse.

C'est d'après l'ensemble de ces données que nous avons étudié l'oxydation des solutions manganotartriques.

### Composition des solutions :

Les liqueurs étudiées contiennent toujours, pour 1 milliatome Mn, au moins 2 millimol. KOH et 2 millimol. de tartrate ( $a = 2$  ;  $b = 2$ ). Elles doivent donc renfermer toutes, initiale-

ment, le complexe manganotartrique signalé par AMADORI et par MATHIEU.

### Produits de l'oxydation :

L'aspect des liqueurs oxydées dépend essentiellement de la composition initiale du système. On peut à ce point de vue, distinguer 2 groupes de solutions manganotartriques :

A) les systèmes à **floculation rapide** : où l'alcali est en grand excès par rapport au manganèse et au tartrate : systèmes  $1/2/b$  et  $1/4/b$  avec  $b = 25$  ou  $b = 50$ .

Leur oxydation fournit des liqueurs rouge intense qui se décomposent en partie au cours même de l'essai en donnant des précipités bruns ou noirs (bioxydes de J. Meyer ; manganites d'Amadori).

B) les systèmes à **floculation retardée** : solutions fortement tartriques et contenant ou non un excès d'alcali. Leur oxydation donne des liquides limpides :

*rouges* quand l'alcali est en excès : systèmes  $1/10/b$  à  $1/44, 6/b$  ( $b = 25$  ou  $50$ ) ;

*verts* quand le tartrate seul est en excès :  $1/10/2$  à  $1/40/2$  ; et la floculation ne commence qu'au bout d'un temps assez long, allant de quelques heures à quelques jours, au contact de l'air à la température ordinaire.

Le système de composition normale :  $1/2/2$  appartient à ce dernier groupe.

On reconnaît là les résultats de Job : le manganitartrate, produit final de l'autoxydation, est soluble en vert dans des liqueurs très tartriques, en rouge dans des liqueurs tartrosodiques.

### Limite de l'oxydation :

On constate d'abord que dans les conditions indiquées, *l'oxydation de tous ces systèmes est limitée*. Tandis que pour les cobaltotartrates, les diagrammes croissent régulièrement, indiquant un transport continu d'oxygène sur le corps organique (A. JOB), l'oxydation des complexes manganeux, qui

débute très rapidement, s'arrête au bout de quelques minutes ou n'augmente plus que d'une façon insignifiante. Seules paraissent faire exception les solutions à la fois très tartriques et très alcalines : dans le système 1/44,6/50, l'absorption d'oxygène se poursuit très lentement pendant plusieurs heures.

*La limite atteinte* dépend essentiellement de la composition du système initial :

a) le mélange : 1/2/2 où les doses de potasse et de tartrate correspondent exactement à  $\text{Mn}(\text{OH})^2$ . 2 TK<sup>2</sup> s'oxyde lentement jusqu'à une limite voisine de  $\text{Mn}^2\text{O}^3$  : O mesuré : 7,45 mmg; calculé : 8 mmg (*fig. 7*). La solution finale est rouge sombre.

b) les systèmes 1/x/2 où le tartrate seul est en excès ( $x > 2$ ) ont une limite d'oxydation d'autant plus élevée que l'excès de tartrate est plus grand :

1/10/2 : O fixé : 8,9 mmg.

1/40/2 : O fixé : 12,3 mmg. (*fig. 7*)

Ces solutions ont une teinte allant du brun au vert à mesure qu'elles s'enrichissent en tartrate.

c) tous les autres systèmes étudiés donnent des solutions rouges dont la limite d'oxydation est comprise entre 8 et 16 mmg. O (correspondant respectivement à  $\text{Mn}^2\text{O}^3$  et  $\text{MnO}^2$ ) : le système 1/2/50 où l'alcali seul est en excès atteint la limite 11,6 mmg. Lorsqu'il y a à la fois excès de tartrate et d'alcali, la limite s'élève avec les proportions des deux corps : (*fig. 6*).

1/10/25 : 11 mmg.

1/10/50 : 12 mmg.

1/22,33/25 : 12,4 mmg. 1/22,33/50 : 13,65 mmg.

on atteint sensiblement le degré  $\text{MnO}^2$  pour le système :

1/44,6/25 : O limite : 16 mmg.

Au delà de ces teneurs, à la concentration limite réalisable dans les conditions expérimentales adoptées (1/44,6/50) l'oxydation continue à progresser, en ralentissant toujours : 19 mmg. en 3 heures environ.

### Allure de la réaction :

Elle est indiquée par le tableau ci-dessous, qui donne, comme pour les hydroxydes libres, les masses d'oxygène, en

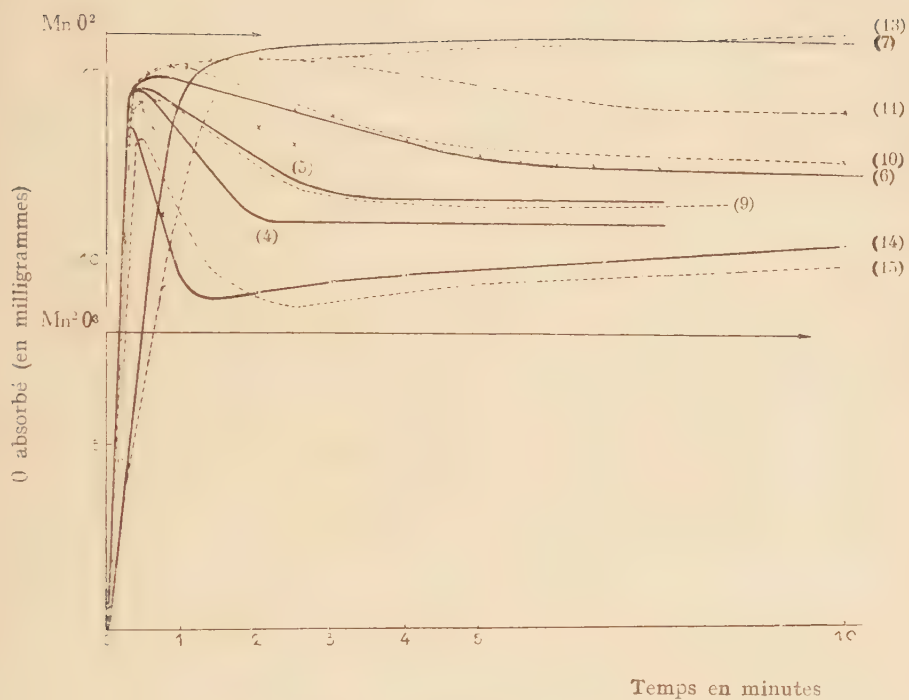


FIG. 6.

OXYDATION DES COMPLEXES TARTRIQUES DU MANGANÈSE

*Tartrate et alcali en excès*

|                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| — : 1 : 4 : 25     | (14) : 1 : 1 : 25 |
| ..... : 1 : 4 : 50 | (15) : 1 : 4 : 50 |

milligrammes, absorbées à un instant donné par des solutions tartro manganèuses de richesse variable en tartrate et en alcali :

|                                 | (1)  | (2)  | (3)  | (4)  | (5)   | (6)   | (7)   | (8)   | (9)   | (10)  | (11)  | (12)  | (13)  |
|---------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Manganèse<br>(milliat.)         | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Tartrate<br>de K<br>(millimol.) | 2    | 10   | 40   | 10   | 15    | 22.33 | 44.6  | 2     | 10    | 15    | 22.33 | 35.1  | 44.6  |
| Potasse<br>(millimol.)          | 2    | 2    | 2    | 25   | 25    | 25    | 25    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
| Temps<br>(minutes)              |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1/4                             | 5.1  | 8.15 | 5.8  | 12.1 | 11.4  |       | 4.3   | 10.75 | 10.4  | 10.55 | 10.65 | 4.6   | 3.65  |
| 1/2                             | 5.55 | 8.25 | 10.5 | 14.5 | 14.45 | 14.75 | 8.8   | 11.6  | 14.2  | 14.95 | 14.75 | 8     | 6.3   |
| 3/4                             | 5.85 | 8.05 | 12.9 | 13.9 | 14.3  | 14.9  | 11.65 | 10.1  | 14.2  | 15.1  | 15.2  | 11.2  | 9.65  |
| 1                               | 6.05 | 8.1  | 13.4 | 13.2 | 14.0  | 14.8  | 14.1  | 10.1  | 13.9  | 15.05 | 15.2  | 13.35 | 11.4  |
| 3/2                             | 6.3  | 8.15 | 13.8 | 12   | 13.25 | 14.15 | 15.15 | 10.3  | 13.1  |       | 15.35 | 15.4  | 14.45 |
| 2                               | 6.5  | 8.2  | 14   | 11.1 | 12.6  | 14.3  | 15.5  | 10.55 | 12.4  | 14.5  | 15.4  | 15.55 | 15.15 |
| 3                               | 6.7  | 8.25 |      | 11   | 11.9  | 13.7  | 15.7  |       | 11.7  | 13.8  | 15.3  | 15.6  | 15.45 |
| 4                               | 6.9  | 8.35 | 13.7 | 11   | 11.7  | 13.25 | 15.85 |       | 11.7  | 13.35 | 15.1  | 15.7  | 15.65 |
| 5                               | 7.0  | 8.35 | 13.5 | 11   | 11.65 | 12.85 | 15.9  |       | 11.4  | 13.05 | 14.75 | 15.7  | 15.8  |
| 10                              | 7.3  | 8.6  | 12.6 | 11   | 11.65 | 12.45 | 16.05 |       | 11.95 | 12.75 | 14.2  | 15.7  | 16.25 |
| 15                              | 7.45 | 8.75 | 12.0 |      |       |       |       |       |       |       |       | 15.6  |       |
| 20                              |      | 8.9  | 11.8 | 11.1 |       |       | 16.05 |       |       | 12.8  | 13.65 | 15.6  | 16.7  |
| 30                              |      |      | 11.7 |      |       |       | 15.95 |       |       | 12.95 | 13.65 | 15.6  | 16.7  |
| 50                              |      |      |      |      |       |       | 15.8  |       |       | 13.35 |       |       |       |

Fig. 7

Fig. 6

Les essais limites (1), (13) l'un sans excès de tartrate ni d'alcali, l'autre avec un grand excès de ces 2 corps, donnent des courbes d'absorption très régulières où la vitesse, très grande dans les premiers instants, décroît fortement ensuite. Les autres donnent aussi une phase initiale rapide, qu'un grand excès d'alcali ralentit, mais prolonge un peu (7),(13). Cette allure a déjà été observée sur l'hydroxyde libre.

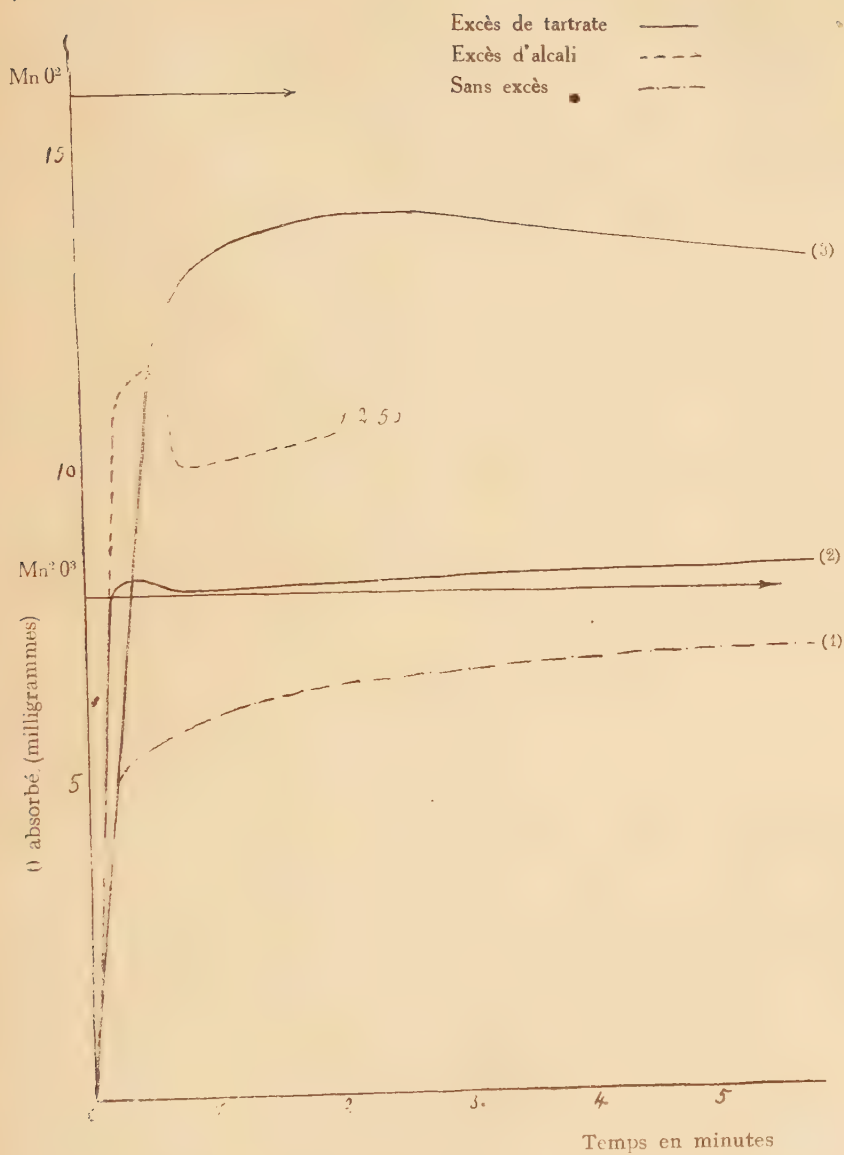


FIG. 7.

OXYDATION DES COMPLEXES TARTRIQUES DU MANGANÈSE

Mais pour tous les systèmes, à floculation lente ou rapide, compris entre les limites précédentes, la réaction donne lieu à un phénomène singulier : après une période d'oxydation rapide, de 30 secondes environ, la pression dans l'appareil *cesse* brusquement *de décroître*, puis *augmente* très nettement pendant un temps variable avec la composition du système.

**Tout se passe comme si la solution oxydable rejetait à ce moment une partie de l'oxygène absorbé pendant l'oxydation rapide.**

Pour compenser cette surpression, il faut faire écouler de la burette à gaz une partie du mercure qu'on y avait refoulé. On constate ainsi que l'importance de ce dégagement gazeux inattendu est loin d'être négligeable : le système 1/10/25, par exemple libère ainsi 4,5 mmg. d'oxygène sur 15,5 mmg. absorbés dans la 1<sup>re</sup> phase, soit 30 % de la dose maxima fixée.

Cette remontée de pression dure toujours assez longtemps pour être facilement mesurable. Quand elle a pris fin, la réaction s'arrête tout à fait ou bien n'indique plus qu'une absorption insignifiante. C'est la masse d'oxygène retenue à ce moment que nous avons indiquée plus haut comme limite de l'autoxydation.

Ce curieux effet a été observé sur une centaine d'essais exécutés avec des appareillages différents, parfois assez sommaires, mais permettant toujours une agitation violente ; la réaction était suivie, soit à pression constante comme dans les essais précédents, soit à volume constant. Avec ce dernier procédé, on peut saisir, à la seconde près, l'instant où la variation de pression change de sens. Comme, d'autre part, les nombreux essais sur les complexes cobalteux ou ferreux n'ont jamais donné lieu au même phénomène, il faut bien admettre qu'il y a là une propriété caractéristique des complexes manganésés.

On peut à la rigueur supposer que ce renversement d'allure résulte d'un dégagement de gaz provenant de l'oxydation du tartrate, mais alors il ne pourrait s'agir que de gaz combustibles, oxyde de carbone ou hydrogène, dont la mise en liberté a été d'ailleurs signalée dans certaines oxydations lentes (CHAVANNE) <sup>103</sup> ; un dégagement de gaz carbonique est impossible en milieu aussi alcalin. Nous avons recherché ces gaz dans l'atmosphère du tube après réaction. On opérât alors à volume constant, le tube à réaction étant relié à un tube étroit plongeant dans le mercure et formant manomètre à air libre. Un tube effilé traversant le bouchon de l'appareil permettait

le barbotage d'oxygène préalable ; on le scellait pour la mesure et on mettait en route. Après avoir constaté nettement au manomètre, d'abord la dépression, puis la surpression, on attaquait l'effilement d'un trait de lime, on le reliait à un tube de caoutchouc amenant de l'eau sous pression et on brisait l'effilement. Le courant d'eau déplaçait le gaz qu'on recueillait dans une éprouvette à mercure. Dans toutes les analyses, l'absorption de l'oxygène par l'hydrosulfite n'a laissé qu'un résidu de 2 % environ, à peu près égal à celui d'un essai témoin et parfaitement incombustible. On ne peut donc admettre qu'un dégagement partiel d'oxygène absorbé, ce qui se traduit sur les diagrammes par un point de rebroussement très accentué.

Dans le tableau ci-après qui réunit les principaux résultats, les nombres soulignés indiquent pour un système de composition donnée, la masse d'oxygène ainsi rejetée. Cette même quantité est représentée sur les diagrammes par la différence entre les ordonnées maxima et minima d'une même courbe. On constate ainsi que la perte en oxygène est surtout importante pour les systèmes instables pauvres en tartrate et qui flocculent déjà dans le cours de l'essai (lettre F du tableau). Dans les systèmes stables elle est plus faible ; nulle à la limite, pour des liqueurs très tartriques et très alcalines (liqueurs rouges) elle varie en sens inverse de l'alcalinité et de la dose de tartrate. Dans les liqueurs peu alcalines au contraire (liqueurs vertes) elle ne devient sensible qu'avec de grands excès de tartrate. Enfin la durée du rejet d'oxygène augmente beaucoup avec la richesse en potasse et en tartrate, comme on peut le voir sur les graphiques (*fig. 6*).

1/15/25 dégage 2,8 mmg. d'oxygène en 3 min. 30

1/22, 33/25 dégage 1,8 mmg. d'oxygène en 20 min.

---

OXYDATION DES LIQUEURS TARTRIQUES DE MANGANÈSE

Mn: 1 milliatome; TK<sup>2</sup> : a millimol.; KOH : b millimol.

| a    | :                           | 2                            | 4                           | 10                               | 15                               | 22,33                         | 35,1 | 40                  | 44,6                   |
|------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------|---------------------|------------------------|
| b    | :                           |                              |                             | 8. R<br>7<br>1                   |                                  |                               |      |                     |                        |
| 1,85 |                             |                              |                             | 7.7                              |                                  |                               |      |                     |                        |
| 2    | R                           |                              |                             | 8.25 V<br>8.05<br>0.2            |                                  |                               |      | 14 V<br>11.7<br>2.3 |                        |
|      | 7.45                        |                              |                             | 8.9                              |                                  |                               |      | 12.3                |                        |
| 10   |                             |                              |                             | 13.2 F<br>9.3<br>3.9<br>9.3      |                                  |                               |      |                     |                        |
| 25   |                             | 13.5 F<br>9<br>4.5<br>11.1   | 14.5 F<br>11<br>3.5<br>11   | 14.45 R<br>11.6<br>2.85<br>11.6  | 14.9 R<br>12.4<br>2.5<br>12.4    |                               |      |                     | 16 R<br>16<br>80<br>16 |
| 50   | 11.6 F<br>10.1<br>1.5<br>11 | 13.2 F<br>8.7<br>4.5<br>10.5 | 14.3 R<br>11.6<br>2.7<br>12 | 15.1 R<br>12.75<br>2.35<br>13.35 | 15.4 R<br>13.65<br>1.75<br>13.65 | 15.7 R<br>15.5<br>0.2<br>15.5 |      |                     | R<br>croît             |

Dans chaque case du tableau, le

1<sup>er</sup> nombre désigne la masse maxima d'oxygène absorbée (en mmg.).

2<sup>e</sup> nombre désigne la masse minima d'oxygène restée fixée après la période de surpression.

3<sup>e</sup> nombre désigne la quantité d'oxygène rejetée (différence entre 1 et 2).

4<sup>e</sup> nombre désigne la masse limite d'oxygène absorbée, au moment où la variation devient nulle ou très faible.

Les lettres indiquent respectivement :

V : une solution complexe finalement *verte*

R :           »           »           »           *rouge*

F :           »           »           qui commence à flocculer  
au cours même de l'essai ; ces solutions toujours très alcalines,  
sont par suite également rouges.

On se trouve donc d'après ce qui précède, en présence de ce fait inattendu : un mélange oxydable, dans des conditions éminemment favorables à l'oxydation, perd brusquement une partie notable de l'oxygène qu'il vient de fixer.

Nous pensons pouvoir interpréter le phénomène dans la théorie des peroxydes primaires. Ces composés, comme le remarquait Ch. MOUREU, ne doivent avoir pour l'oxygène qu'une affinité modérée, afin de le céder facilement aux accepteurs. Or le tartrate se montre dans nos essais un médiocre accepteur : le fer ne l'oxyde pas sensiblement, puisque la réaction s'arrête net au voisinage de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , le manganèse ne dépasse péniblement le stade  $\text{MnO}^2$  qu'avec de grands excès de tartrate et d'alcali (1/44, 6/50). Si donc on admet avec A. JOB que la réaction débute par la formation d'un complexe peroxydique, réduit à mesure par le tartrate en complexe manganique (de  $\text{Mn}^2\text{O}^3$ ) inactif, on conçoit qu'une agitation énergique favorise surtout la 1<sup>re</sup> réaction, la seule qui se passe en milieu hétérogène. On arrive à former beaucoup plus de peroxyde qu'il ne peut s'en réduire et l'excès se décompose.

En fait, l'influence de l'agitation est bien telle qu'on peut la prévoir d'après l'explication précédente : si l'on étudie plusieurs exemplaires d'un même système : 1/10/25 par exemple (*fig. 8*) soumis à une agitation de plus en plus violente (250 à 750 tours/minute) on trouve :

1<sup>o</sup> que la vitesse d'oxydation augmente dans la 1<sup>re</sup> phase, ce qui est à prévoir.

2<sup>o</sup> que le maximum d'oxygène fixé va croissant et se rapproche de  $\text{MnO}^2$ .

3<sup>o</sup> que la limite de réaction reste sensiblement la même et par suite que le dégagement d'oxygène augmente.

Tout se passe comme si une proportion croissante du manganèse présent, presque tout dans l'essai à 750 t.m, se peroxydait en 1<sup>re</sup> phase, la quantité décomposée ensuite étant d'autant plus grande.

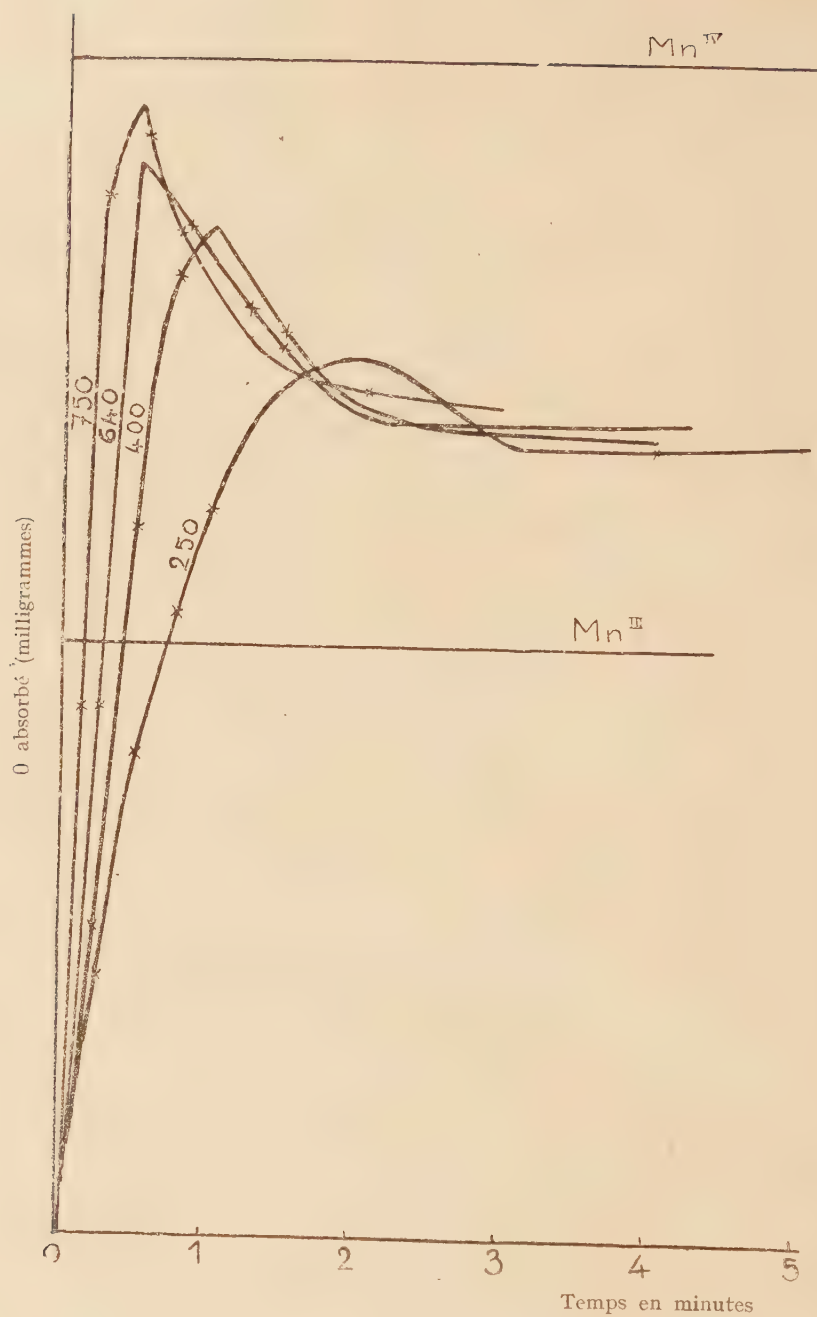


FIG. 8.

OXYDATION DES COMPLEXES TARTRIQUES DU MANGANÈSE.

Influence de la vitesse d'agitation.

## Complexes du cobalt

Les sels cobalteux en milieu tartro-alcalin donnent, d'après MATHIEU <sup>100</sup>, des composés analogues à ceux du manganèse. A. JOB <sup>102</sup>, qui a décrit brièvement leur autoxydation, l'explique de la même façon que celle des solutions manganotartriques : le produit primaire est un peroxyde dérivé de  $\text{Co O}^2$ , que le tartrate réduit à mesure de sa formation, partie en dérivé du cobalt trivalent, partie en composé cobalteux apte à se réoxyder. On constate en effet que les solutions tartro-cobalteuses violettes agitées à l'air verdissent en absorbant une quantité d'oxygène qui *croît sans cesse*, tandis que l'oxygène actif — fixé sur le cobalt — est en quantité limitée. Par addition au mélange de glycérine, A. JOB arrive à limiter l'absorption totale d'oxygène, dont le maximum pour une composition convenable du liquide oxydable, correspond alors à  $\text{CoO}^2$ , tandis que la quantité d'oxygène actif correspond à  $\text{Co}^2\text{O}^3$ . De là l'explication précédente.

Nous avons cherché à préciser, comme pour le manganèse et le fer, l'influence de la composition des liqueurs cobalteuses sur leur oxydabilité et cette influence s'est montrée comme pour l'hydroxyde libre, beaucoup plus grande que pour les dérivés des deux autres métaux.

On s'en aperçoit facilement par l'expérience simple suivante : on ajoute une dose constante de chlorure cobalteux à des mélanges de tartrate de potasse et de potasse de composition variable, assez tartriques toutefois pour empêcher toute précipitation, et on abandonne à l'air au repos. On obtient au bout de quelques heures des solutions limpides, mais de coloration variable selon l'alcalinité, indice d'une oxydabilité également variable. Ces différences sont très nettes dans les conditions suivantes : la solution assez étendue en cobalt (0,04 Co/litre) est répartie par prises d'essai de 25 cc, dans des ballons à large col de 100 cc. Avec 10 millimolécules de tartrate, on peut employer jusqu'à 100 millimolécules de KOH sans précipiter de cobalt. On observe alors les effets suivants : Tant qu'il n'y a pas excès d'alcali ( $\text{KOH/Co} = 2$ ) l'addition du sel cobalteux donne un précipité *rose*, qui se redissout immédiatement en une liqueur limpide d'un beau violet rose, beaucoup plus colorée que le sel cobalteux à la même concentration, et qui ne change pas d'aspect par exposition à l'air.

Quand l'alcali est en excès, au contraire, ( $\text{KOH/Co} > 2$ ) le précipité, d'abord rose, passe au violet puis au bleu quand l'alcalinité augmente ; il se redissout d'abord assez mal puis plus complètement pour les liqueurs les plus alcalines.

Après quelques heures à l'air, on obtient partout des liqueurs limpides, mais dont les moins alcalines sont *vert jaunâtre*, les suivantes *vert franc*, les dernières enfin d'un violet foncé, plus sombres que les solutions à 2  $\text{KOH/Co}$ .

Le résultat est le même pour des séries plus riches en tartrate ( $\text{TK}^2 = 15$ ,  $\text{TK}^2 = 20$ ).

Sans excès d'alcali ( $\text{KOH/Co} = 2$ ) précipité rose, dissous en violet rose, inaltérable à l'air.

Alcali en excès : ( $4 < \text{KOH/Co} < 50$ ) précipités violacés, se redissolvant d'abord très mal puis complètement, liqueurs vertes à l'air.

Alcali en grand excès : ( $50 < \text{KOH/Co} < 100$ ) précipités violets, se redissolvant en liqueurs violettes qui ne changent pas d'aspect à l'air.

Enfin au bout de plusieurs jours, les solutions vertes et violet foncé laissent apparaître un léger flocculum brun, indice de la décomposition commençante du complexe tartrique.

L'apparition de la teinte verte indique bien une oxydation, car si l'on enferme une solution verte en tube scellé et plein de liquide, elle repasse au rose lentement pour reverdir en quelques heures au contact de l'air. Le complexe vert n'existe donc qu'en présence d'air et les solutions qui le renferment sont en évolution continue, le complexe cobaltique étant ramené à l'état cobalteux à mesure de sa formation. Les liqueurs très alcalines qui ne changent pas de teinte à l'air, sont cependant aussi le siège d'une oxydation puisqu'elles donnent finalement le précipité brun d'hydroxyde cobaltique. On peut le vérifier directement avec le dispositif suivant : 2 ballons scellés dont l'un contient le mélange oxydable, l'autre un égal volume d'eau, reliés par un tube en U contenant du mercure. L'ensemble forme un manomètre différentiel qui plongé dans un bain d'eau, est insensible aux variations de température et de pression atmosphériques.

On trouve ainsi que les liqueurs violettes les plus alcalines sont celles qui s'oxydent le plus vite. L'absorption d'oxygène dans ces conditions est d'ailleurs très faible : de l'ordre de quelques centimètres cubes par vingt-quatre heures.

La description précédente s'applique également à des systèmes plus riches en cobalt (solutions 0,08 N et 0,2 N), ou préparés à partir du sulfate cobalteux au lieu du chlorure.

Enfin, en ajoutant le chlorure cobalteux en proportion telle que  $\text{KOH/Co} = 1$ , on fait précipiter, lentement en liqueur diluée, instantanément en liqueur plus concentrée, un produit violet rose, qui forme une véritable gelée dans les liqueurs peu tartriques. Ce précipité ne paraît pas s'altérer après plusieurs semaines d'exposition à l'air. C'est vraisemblablement le tartrate basique de cobalt, obtenu par MATHIEU en ajoutant à des mélanges équimoléculaires :  $\text{SO}_4\text{Co} + \text{Na}^2$  une dose de soude telle que  $\text{NaOH/Co} = 1$ .

Il résulte de ces observations que les solutions vertes où A. JOB avait décelé du cobalt trivalent, ne sont stables que dans des limites déterminées d'alcalinité et seulement au contact de l'air, circonstance qui laisse peu de chances d'isoler libre le composé cobaltique. On ne peut en effet concentrer ces liqueurs ni dans le vide, ni dans l'air à chaud, sans qu'elles se réduisent rapidement à l'état cobalteux rose, avec précipitation si la température atteint  $80^\circ$ . Les liqueurs abandonnées à l'air à froid finissent par donner des cristaux incolores de tartrate alcalin et un précipité vert gélatineux qui est une forme d'hydroxyde cobalteux.

L'agitation violente en atmosphère d'oxygène, avec l'appareillage utilisé pour les mesures de vitesse, force l'oxydation : toutes les liqueurs cobaltotartriques contenant un excès d'alcali passent alors au vert sombre, mais après quelques heures de repos à l'air, elles repassent aux teintes précédemment décrites. L'autoxydation de ces solutions conduit donc à un équilibre entre cobalt trivalent et cobalt bivalent, équilibre qu'on déplace vers la trivalence en augmentant la concentration en oxygène dans le liquide.

Les diagrammes d'oxydation  $m = f(t)$  permettent de préciser un peu l'influence de la composition chimique sur l'oxydabilité. Toutefois les résultats obtenus pour les systèmes 1/a/b (fig. 9) sont beaucoup moins concordants que pour le fer et le manganèse : les masses d'oxygène absorbées sont trop faibles (5 à 10 mmg. à l'heure) et les causes d'erreur prennent trop d'importance relative. Les graphiques obtenus suffisent cependant à montrer :

1° **L'allure illimitée de la réaction** : diagrammes grossièrement rectilignes, leur convexité vers le haut indiquant une vitesse décroissante.

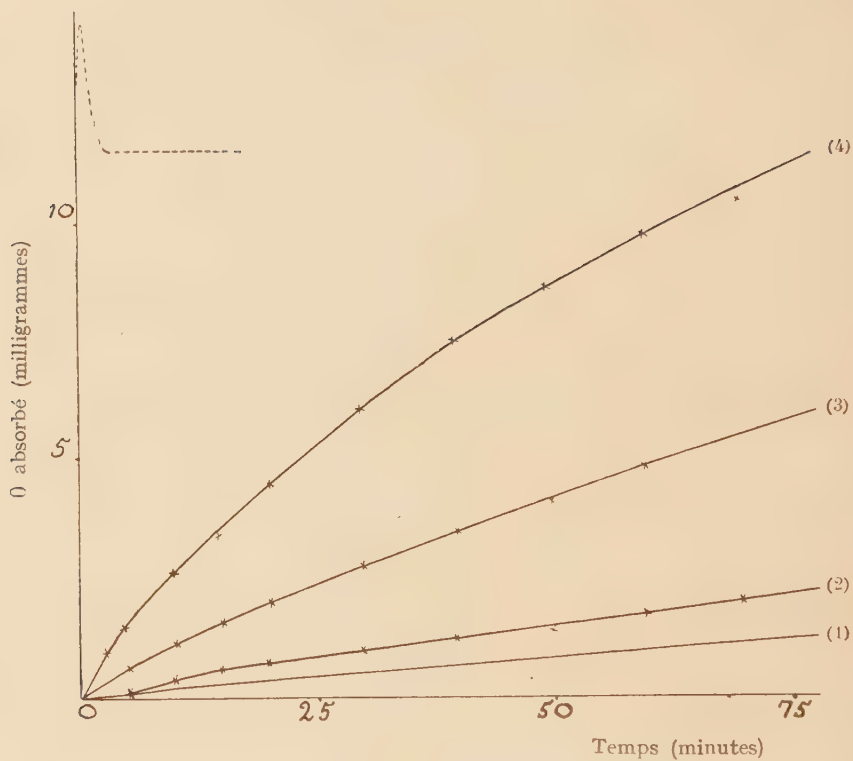


FIG. 9.

OXYDATION DES COMPLEXES TARTRIQUES DU COBALT

- (1) : sans excès : 1/2/2  
 (2) : » » : 1/44,6/50  
 (3) : » » : 1/10/50  
 (4) : » » : 1/10/100

2° la **lenteur relative de la réaction** ; le diagramme d'un système : Mn/10/ 25, à la même échelle, est presque vertical. L'absorption d'oxygène par le cobalt est plusieurs centaines de fois plus lente que pour le manganèse.

Avec des solutions plus riches en cobalt : 5/a/b, les résultats, plus concordants, sont réunis dans le tableau suivant, sous la forme habituelle :

|                                 | (1)  | (2)  | (3)  | (4)  | (5)  | (6)  | (7)  | (8)  | (9)  | (10)  | (11) | (12)  | (13) |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| Cobalt<br>(milliat.)            | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     | 5    | 5     | 5    |
| Tartrate<br>de K<br>(millimol.) | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15    | 40   | 40    | 40   |
| Potasse<br>(millimol.)          | 10   | 15   | 20   | 50   | 100  | 10   | 15   | 20   | 50   | 100   | 15   | 50    | 100  |
| Temps<br>(minutes)              |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |       |      |
| 1                               | 0.8  | 1.1  | 0.7  | 1.35 | 2.25 | 0.35 | 0.9  | 0.9  | 1.65 | 2     | 0.75 | 1.2   | 0.9  |
| 2                               | 0.95 | 1.4  | 1.1  | 1.8  | 3.8  | 0.55 | 1.3  | 1.15 | 2.3  | 3.4   | 1.5  | 1.9   | 1.8  |
| 3                               | 1    | 1.85 | 1.35 | 2.35 | 5.2  | 0.65 | 1.55 | 1.5  | 2.9  | 4.7   | 2.05 | 2.45  | 2.55 |
| 4                               | 1.05 | 1.9  | 1.6  | 2.8  | 6.45 | 0.75 | 1.8  | 1.8  | 3.5  | 6.    | 2.6  | 3.    | 3.2  |
| 5                               | 1.15 | 2.25 | 1.8  | 3.3  | 7.65 | 0.8  | 2.05 | 2.05 | 4.2  | 7.1   | 3.1  | 3.45  | 4.   |
| 10                              | 1.45 | 3.   | 3.   | 5.55 | 13.6 | 1.05 | 3.1  | 3.3  | 6.7  | 12.6  | 5.6  | 6.7   | 7.15 |
| 20                              | 1.85 | 4.65 | 5.05 | 9.5  | 21.5 | 1.55 | 4.8  | 5.2  | 11.  | 20.6  | 10.  | 10.05 | 13   |
| 30                              |      | 6    | 7.05 | 12.3 | 26.4 | 1.95 | 6.3  |      | 14.8 | 26.45 | 13.8 | 13.7  | 18.2 |
| KOH/Co                          | 2.   | 3.   | 4.   | 10.  | 20.  | 2.   | 3.   | 4.   | 10.  | 20.   | 3.   | 10.   | 20.  |
| Tartrate/Co                     | 2.   | 2.   | 2.   | 2.   | 2.   | 3.   | 3.   | 3.   | 3.   | 3.    | 8.   | 8.    | 8.   |

Ces nombres et les diagrammes de la fig. 10 montrent immédiatement *qu'un excès d'alcali est nécessaire* à l'oxydation : pour KOH/Co = 2 (col. 1 et 6) l'absorption d'oxygène est très faible : une fraction de mmg. par atome Co en 1/2 heure.

Le liquide obtenu reste rose pâle. C'est le résultat déjà constaté sur l'hydroxyde libre.

L'influence de la composition chimique ressort du diagram-



FIG. 10.

OXYDATION DES COMPLEXES TARTRIQUES DU COBALT

Systèmes 5/a/b.

me de la fig. 10 bis, où l'on a porté en ordonnées les consommations d'oxygène à un même moment (5 puis 20 minutes) en fonction du rapport KOH/Co et pour les différentes valeurs du rapport T/Co des nombres de molécules de tartrate et de cobalt. L'allure de ces courbes montre immédiatement la forte influence accélératrice de l'alcali.

Au contraire, un excès de tartrate favorise l'oxydation aux basses alcalinités, mais la retarde beaucoup dans les systèmes plus alcalins.

Si l'on attribue aux liqueurs cobaltotartriques le même mécanisme d'oxydation qu'aux systèmes manganeux, il est logique d'admettre qu'en milieu très alcalin, l'excès de tartrate favorise la réduction du peroxyde primaire plus que sa formation : c'est le phénomène constaté dans les mêmes conditions pour les liqueurs manganeuses fortement tartro-alcalines où la décomposition spontanée du peroxyde primaire n'a plus le temps de se produire.

---

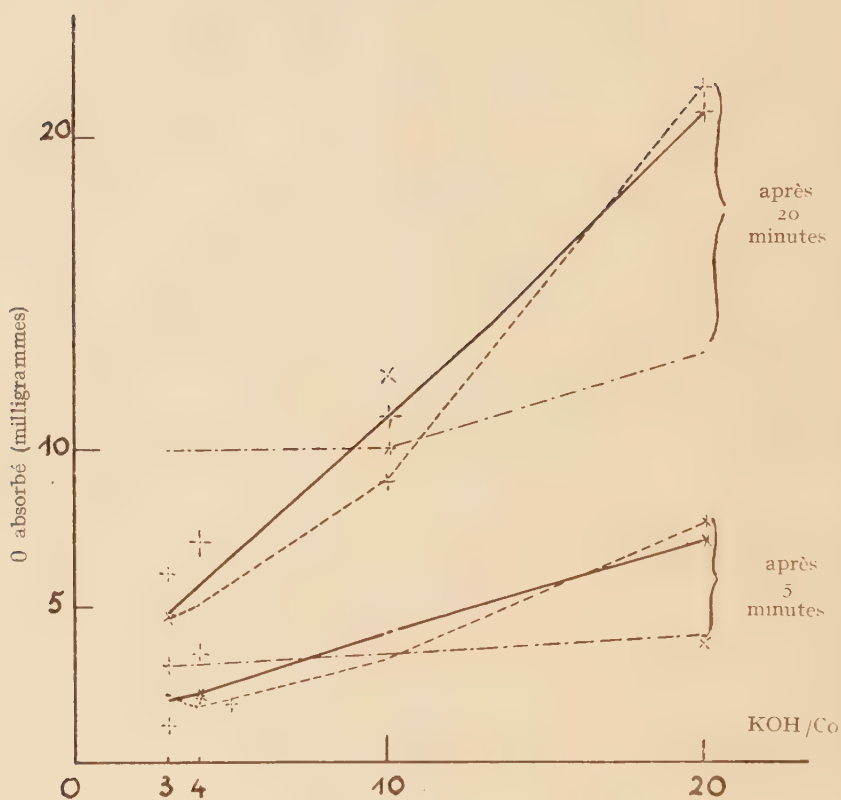


FIG. 10 bis.

COMPLEXES TARTRIQUES DU COBALT.  
OXYDABILITÉ EN FONCTION DE LA COMPOSITION.

----- T/Co = 2  
 ————— T/Co = 3  
 - - - - - T/Co = 8

## CHAPITRE V

### COMPLEXES DE LA MANNITTE

La mannite, comme l'acide tartrique, masque aux alcalis les ions  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ , et les solutions obtenues sont encore oxydables à l'air.

Les données sur ces combinaisons mannitiques sont beaucoup moins nombreuses que sur les composés tartriques : W. TRAUBE <sup>104</sup> signale des complexes ferriques obtenus par addition de chlorure ferrique à des solutions alcalines de mannite et note que les liqueurs ferriques ainsi préparées sont encore autoxydables.

COLIN et SÉNÉCHAL <sup>105</sup>, puis M. LIÉVIN ont étudié l'oxydation à l'air des solutions cobaltomannitiques et ont constaté qu'elle donne lieu, comme celle des liqueurs tartriques, à un transport continu d'oxygène et beaucoup plus rapidement. M. LIÉVIN, en outre, a montré l'influence accélératrice considérable de l'alcali et indiqué la forme générale des diagrammes d'oxydation. Nous ne connaissons pas de données analogues sur les composés du manganèse.

Nous décrivons dans ce qui suit l'oxydation des complexes mannitiques, étudiés de la même façon que les composés tartriques. Comme les solutions de mannite s'altèrent assez rapidement, nous avons, soit préparé une petite quantité de solution, vite consommée dans une série d'essais, soit pesé pour chaque essai la dose de mannite cristallisée nécessaire. Cette dernière méthode permet d'opérer avec des concentrations assez élevées en mannite, celle-ci étant beaucoup plus soluble dans les liqueurs alcalines que dans l'eau.

Nous avons vérifié d'abord que, en l'absence de sels métalliques, la mannite en milieu alcalin est sensiblement inoxydable dans les conditions de nos expériences : un système :

mannite : 10 millimolécules

KOH : 50 id.

pour 25 cc de solution (0/10/50) agité en atmosphère d'oxygène pendant 40 minutes n'absorbe que 0,3 mmg. d'oxygène, quantité négligeable devant celles que consomment les solutions contenant des sels métalliques.

### Complexes du fer

L'oxydation commence, comme en milieu tartrique, par une phase extrêmement rapide, qui dure environ 30 secondes, mais elle continue ensuite, à une allure très lente, tandis que les liqueurs tartriques ne s'oxydent plus sensiblement après les premières minutes.

La quantité d'oxygène fixée dans la période rapide correspond à peu près au passage à l'état ferrique du fer mis en œuvre ; la consommation tombe ensuite très rapidement et la réaction continue à une vitesse décroissante, comme il résulte du tableau ci-dessous et des graphiques (fig. II).

Fer (milliatomes) : 1  
Mannite (millimol.) : 10  
Potasse (id) : 50

| TEMPS (minutes) | O fixé (mmg.)<br>(m) | $\Delta m / \Delta t$              |
|-----------------|----------------------|------------------------------------|
| 1/4             | 4.95                 |                                    |
| 1/2             | 7.67                 |                                    |
|                 |                      | Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> : 8 |
| 3/4             | 8.6                  |                                    |
| 1               | 8.65                 |                                    |
| 2               | 8.82                 | 0.17                               |
| 3               | 9.07                 | 0.25                               |
| 4               | 9.17                 | 0.10                               |
| 5               | 9.27                 | 0.10                               |
| 10              | 9.7                  | 0.09                               |
| 20              | 10.3                 | 0.06                               |
| 30              | 10.8                 | 0.05                               |
| 40              | 11.0                 | 0.02                               |

La masse d'oxygène fixée dans chaque minute ( $\Delta m / \Delta t$ ) décroît continuellement.

L'influence de la mannite sur la vitesse d'oxydation est faible : les diagrammes des systèmes : 1/7,5/50 et 1/10/50 sont confondus. Un accroissement de 25 % de la dose de mannite est donc sans effet.

L'action de l'alcali est appréciable : un accroissement

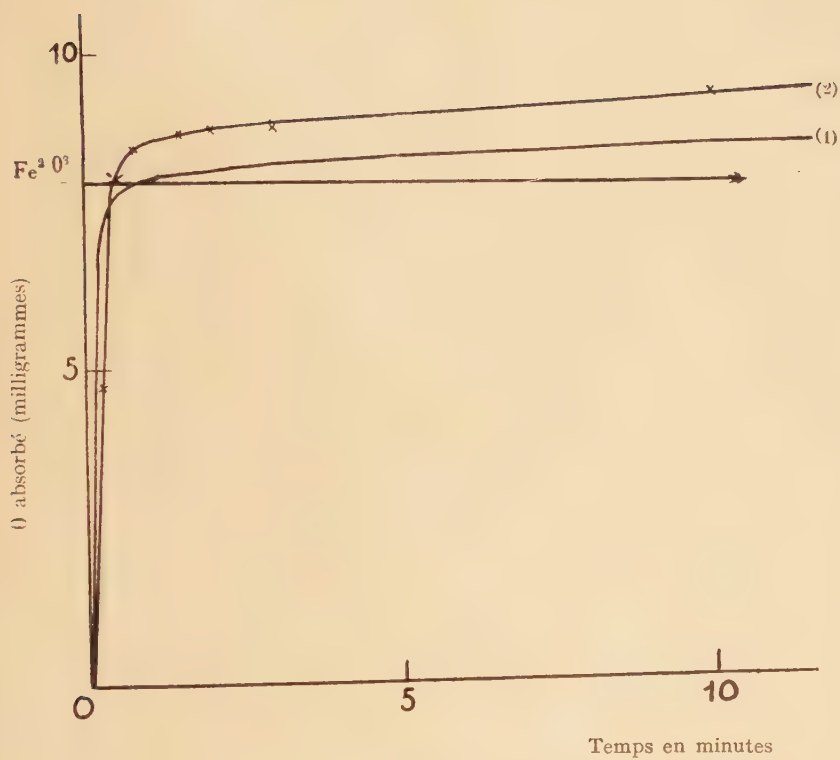


FIG. 11.

OXYDATION DES COMPLEXES FER-MANNITE

(1) : 1/10/25

(2) : 1/10/50 et 1/7,5/50

d'alcalinité ralentit la première phase, mais la prolonge un peu : les diagrammes 1/10/25 et 1/10/50 se coupent (fig. 11). On a constaté un effet analogue sur l'hydroxyde manganoux libre. L'excès d'alcali paraît, au contraire, accélérer la réaction dans sa phase lente, mais les vitesses sont alors trop faibles pour qu'on puisse l'affirmer.

Les liqueurs oxydées sont jaune clair, l'ion  $\text{Fe}^{+++}$  y est dissimulé à ses réactifs : ferrocyanure ou sulfocyanate alcalins, mais se révèle nettement dès qu'on acidifie.

### Complexes du manganèse

L'addition de chlorure manganoux à une liqueur alcaline de mannite donne, comme en milieu tartrique, un précipité blanchâtre d'hydroxyde manganoux qui se redissout très vite par agitation à l'air : l'oxygène est absorbé et la solution prend une teinte rouge plus claire que celle des liqueurs tartriques mais qui s'assombrit au repos. Abandonnées à l'air, ces solutions rouges finissent par se décomposer avec formation d'un précipité noir d'oxydes supérieurs du manganèse, mais beaucoup plus lentement que les solutions tartriques.

On ne retrouve plus avec la mannite les liqueurs vertes que donne le tartrate pour un rapport  $\text{KOH/Mn} = 2$  : une solution 1Mn/10 mannite/50 KOH s'oxyde par agitation à l'air en une liqueur rouge et un abondant précipité rouge brun colloïdal analogue d'aspect à celui qu'on obtient en évaporant lentement à froid au dessiccateur une solution manganimannitique quelconque.

La chaleur n'agit pas sur les solutions de mannite-manganèse comme sur les solutions tartriques : celles-ci flocculent en noir dès 80° et cette décomposition est définitive ; les autres donnent à l'ébullition un léger précipité blanchâtre d'hydroxyde manganoux qui se redissout en rouge par refroidissement à l'air. Cette réaction montre le pouvoir réducteur de la mannite qui dans les mêmes conditions est très faible pour le tartrate.

L'analogie n'est donc pas complète entre les produits d'oxydation des systèmes manganèse-mannite et manganèse tartrate. Il en est de même pour la réaction d'oxydation : le degré d'oxydation n'est pas identique et la marche de la réaction diffère en plusieurs points.

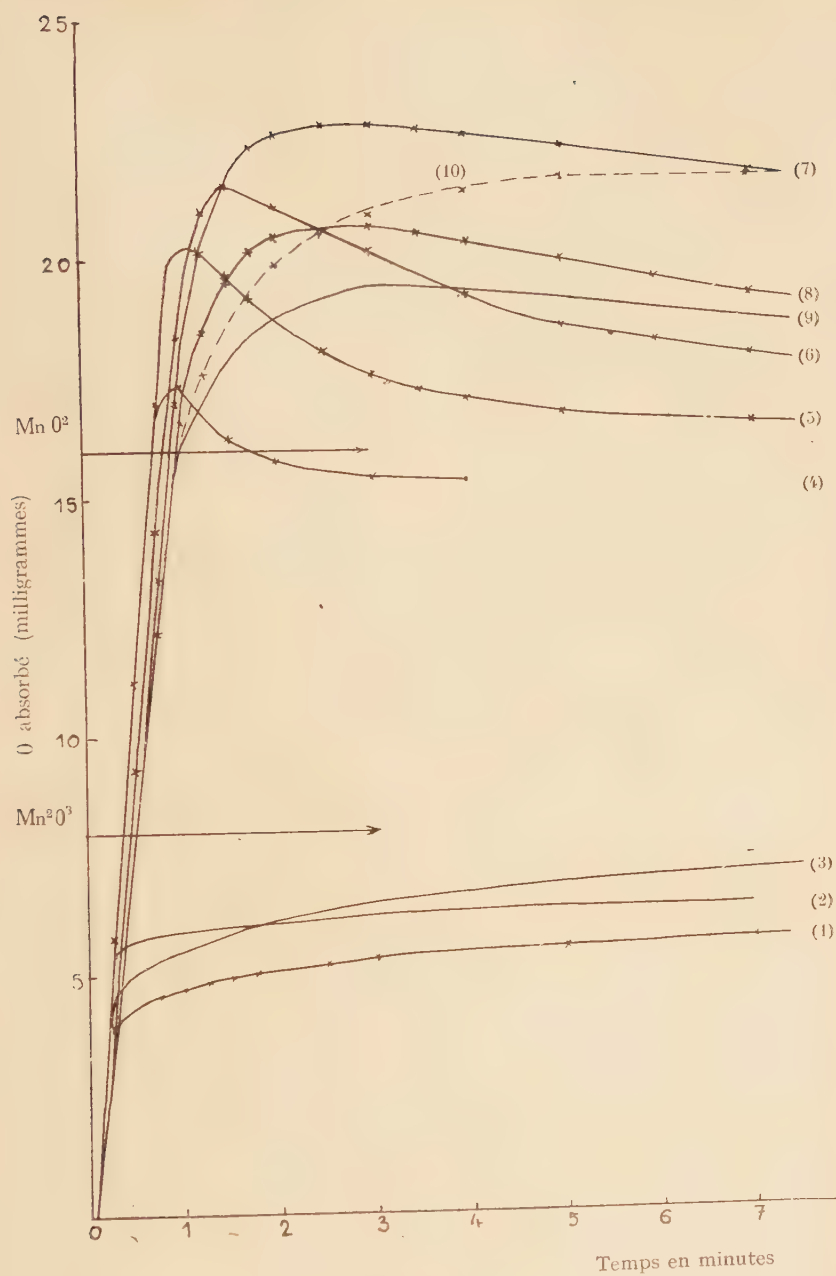


FIG. 12.

OXYDATION DES COMPLEXES MANGANÈSE-MANNITE

|               |                 |                 |                |
|---------------|-----------------|-----------------|----------------|
| (1) : 1/2,5/2 | (4) : 1/1,35/50 | (7) : 1/3,75/50 | (10) : 1/10/50 |
| (2) : 1/10/2  | (5) : 1/2/50    | (8) : 1/5/50    |                |
| (3) : 1/0,5/2 | (6) : 1/2,5/50  | (9) : 1/7,5/50  |                |

### Limite de l'oxydation :

La masse d'oxygène fixée *est limitée*, comme en milieu tartrique, aussi longtemps qu'on n'utilise pas de grands excès de mannite et d'alcali (système 1/10/50).

La limite atteinte reste voisine de 8 mmg. tant qu'il n'y a pas excès d'alcali, quelle que soit la teneur en mannite. C'est une première différence avec les systèmes tartriques, 1/x/2, où cette limite s'élève beaucoup avec la teneur en tartrate (*fig. 7*). la réaction donne alors un produit rouge brun colloïdal qui rentre progressivement en solution quand la teneur en mannite augmente.

Au contraire avec un excès d'alcali, (1/x/50) la limite observée :

a) dépasse nettement celle des systèmes tartriques et peut être supérieure à  $\text{MnO}^2$ .

b) varie avec la teneur en polyalcool beaucoup plus qu'en milieu tartrique :

|               |                   |       |       |      |      |      |
|---------------|-------------------|-------|-------|------|------|------|
| Manganèse :   | 1 milliatome      |       |       |      |      |      |
| Potasse :     | 50 millimolécules |       |       |      |      |      |
| Mannite       |                   |       |       |      |      |      |
| (millimol.):  | 1.35              | 2     | 2.5   | 3.75 | 5    | 7.5  |
| O limite      |                   |       |       |      |      |      |
| (milligram.): | 15.5              | 16.65 | 17.55 | 18.2 | 17.8 | 17.7 |

Au delà des concentrations de ce tableau, l'absorption croît d'une façon continue.

### Marche de la réaction :

On retrouve (*fig. 12*) la forme générale des diagrammes manganèse-tartrate : période initiale rapide, suivie d'une phase plus lente et, pour des concentrations moyennes, une suppression à la fin de la première phase, indice du dégagement partiel de l'oxygène absorbé. Des différences apparaissent pour les vitesses initiales, le maximum d'oxygène combiné et la proportion d'oxygène libéré.

1) vitesses initiales : Une dose élevée de mannite les abaisse :

|                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| 1/2/50 : O fixé en 30 secondes : | 11, 15 mmg. |
| 1/7, 5/50                        | 9, 45       |

mais beaucoup moins qu'en milieu tartrique, pour lequel on trouve :

|         |      |
|---------|------|
| 1/10/50 | 14.2 |
| 1/30/50 | 8    |

On a choisi de part et d'autre des systèmes à floculation lente et présentant un maximum d'oxygène absorbé.

Inversement, l'alcalinité croissante ralentit l'oxydation des solutions mannitiques beaucoup plus que celle des solutions tartriques :

Mannite : O absorbé en 15 secondes :

|        |            |
|--------|------------|
| 1/5/10 | 11.65 mmg. |
| 1/5/25 | 8.25       |
| 1/5/50 | 4.7        |

Tartrate .

|         |      |
|---------|------|
| 1/10/10 | 11.8 |
| 1/10/25 | 12.1 |
| 1/10/50 | 10.4 |

2) le maximum d'oxygène fixé, pour les systèmes qui en abandonnent dans la réaction, varie peu en solution tartrique et reste voisin du degré  $\text{MnO}_2$  (16 mmg. O/ 1 milli. Mn) pour les liqueurs à floculation lente, il est un peu inférieur pour les liquides à floculation rapide, pauvres en tartrate. Au contraire, les liqueurs de mannite atteignent des maxima beaucoup plus élevés et assez variables : l'alcalinité les augmente, dans les limites de concentration étudiées :

|                          |      |      |       |      |
|--------------------------|------|------|-------|------|
| Manganèse (milliatomes)  | 1    | 1    | 1     | 1    |
| Mannite (millimolécules) | 5    | 5    | 5     | 5    |
| Potasse <i>id.</i>       | 10   | 20   | 25    | 50   |
| O maximum fixé (mmg.)    | 12.7 | 16.2 | 16.85 | 20.7 |

Même résultat avec une concentration moitié moindre en manganèse :

|                          |     |     |     |     |      |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| Manganèse (milliatomes)  | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5  |
| Mannite (millimolécules) | 5   | 5   | 5   | 5   | 5    |
| Potasse <i>id.</i>       | 2   | 5   | 10  | 20  | 25   |
| O maximum fixé (mmg.)    | 5.5 | 6.5 | 7.5 | 8.7 | 10.2 |

La teneur en mannite présente un optimum pour une dose déterminée de tartrate :

|                          |      |       |       |      |      |       |
|--------------------------|------|-------|-------|------|------|-------|
| Manganèse (milliatomes)  | 1    | 1     | 1     | 1    | 1    | 1     |
| Mannite (millimolécules) | 1.35 | 2     | 2.5   | 3.75 | 5    | 7.5   |
| Potasse <i>id.</i>       | 50   | 50    | 50    | 50   | 50   | 50    |
| O maximum fixé (mmg.)    | 17.2 | 20.25 | 21.55 | 22   | 20.7 | 19.45 |

L'effet est le même avec des solutions moins riches en mannite :

|                          |      |     |      |      |      |
|--------------------------|------|-----|------|------|------|
| Manganèse (milliatomes)  | 0.5  | 0.5 | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| Mannite (millimolécules) | 0.25 | 1   | 1.35 | 2.5  | 5    |
| Potasse <i>id.</i>       | 25   | 25  | 25   | 25   | 25   |
| O maximum fixé (mmg.)    | 7.1  | 10  | 11.4 | 11.3 | 10.2 |

3) **dégagement d'oxygène** : Ici encore, il est d'autant plus lent que le milieu est plus riche en polyalcool ; le point de rebroussement des graphiques, net pour 1/1, 35/50, s'aplatit ensuite. Nous donnons ci-dessous en fonction de la composition chimique des systèmes étudiés, la valeur du rapport

$$\Delta = \frac{\text{masse d'oxygène rejetée}}{\text{masse maxima absorbée}}$$

Manganèse : 1 milliatome

Mannite

(millimol.) : 0.5    1.35    2    2.5    3.75    5    7.5    10

Potasse

(millimol.) :

|    |   |      |        |       |       |      |          |
|----|---|------|--------|-------|-------|------|----------|
| 2  | 0 | 0    | 0      | 0     | 0     | 0    | 0        |
| 10 |   |      |        |       |       | 1%   |          |
| 20 |   |      |        |       |       | 5.5% |          |
| 25 |   |      | 6.4%   |       |       | 6.9% | 1%       |
| 50 |   | 9.6% | 17.75% | 18.7% | 17.1% | 14%  | 9% croît |

D'après ces nombres,

a) il n'y a aucun dégagement d'oxygène tant que le milieu n'est pas nettement alcalin, même avec un grand excès de mannite (1/x/2 et 1/x/5).

Les liqueurs tartriques au contraire abandonnent de l'oxygène dans ces conditions.

b) pour une teneur fixe en mannite (1/5/b) la proportion d'oxygène libéré augmente avec la dose d'alcali ;

c) pour une même alcalinité, cette proportion passe par un maximum quand on augmente la teneur en mannite (1/a/50).

Il est facile de calculer le même rapport  $\Delta$  pour les solutions tartriques à partir du tableau page 62. Pour comparer alors l'influence des 2 polyalcools, on a porté sur la figure 13 les valeurs de  $\Delta^T$  (tartrate) et  $\Delta^M$  (mannite) ainsi que les valeurs du maximum d'oxygène absorbé, en fonction du nombre de groupements alcool secondaire — CHOH — apportés par le corps organique.

L'analogie d'allure est assez nette pour les systèmes 1/x/50 : l'introduction des groupes alcool favorise d'abord le dégagement d'oxygène puis l'arrête complètement ; l'optimum est le même et voisin de 10 — CHOH — (5 TK<sup>2</sup> ou 2,5 mannite). Cette symétrie disparaît pour les essais moins alcalins ( $\Delta^{25}$ ).

Toutefois la proportion d'oxygène libérée en présence de mannite est toujours beaucoup plus faible qu'en présence de tartrate et le phénomène disparaît bien plus vite :

$\Delta = 0$  pour 40 — CHOH — (mannite)

$\Delta = 0$  » 90 — CHOH — (tartrate)

CONCLUSION : L'explication proposée pour les complexes tartriques s'applique au cas de la mannite, compte tenu de ce que celle-ci, grâce à ses groupes alcool primaire, est plus oxydable qu'un tartrate alcalin : La réaction commence encore par la formation d'un complexe du degré  $MnO^2$ , correspondant à la phase rapide initiale mais le transport d'oxygène sur le corps organique, à peu près nul avec le tartrate, est ici très appréciable et le maximum atteint dépasse  $MnO^2$ . En augmentant la dose de polyalcool on favorise d'abord, comme avec le tartrate, la formation du complexe peroxydé et la proportion d'oxygène libéré augmente, mais on facilite en même temps le transport d'oxygène sur le corps organique, et cela beaucoup plus qu'avec le tartrate moins oxydable. Alors la réaction initiale est ralentie par la réduction croissante du peroxyde primaire, le maximum atteint s'abaisse, le dégagement d'oxygène est moindre, plus lent et finit par disparaître. Cette réduction étant plus intense, toutes choses égales d'ailleurs, qu'en milieu tartrique, la proportion d'oxygène libérée doit être plus faible et le phénomène doit disparaître pour une dose de polyalcool moindre dans les liqueurs de mannite. C'est ce qu'indique l'expérience.

Nous mentionnerons pour terminer que le même effet :

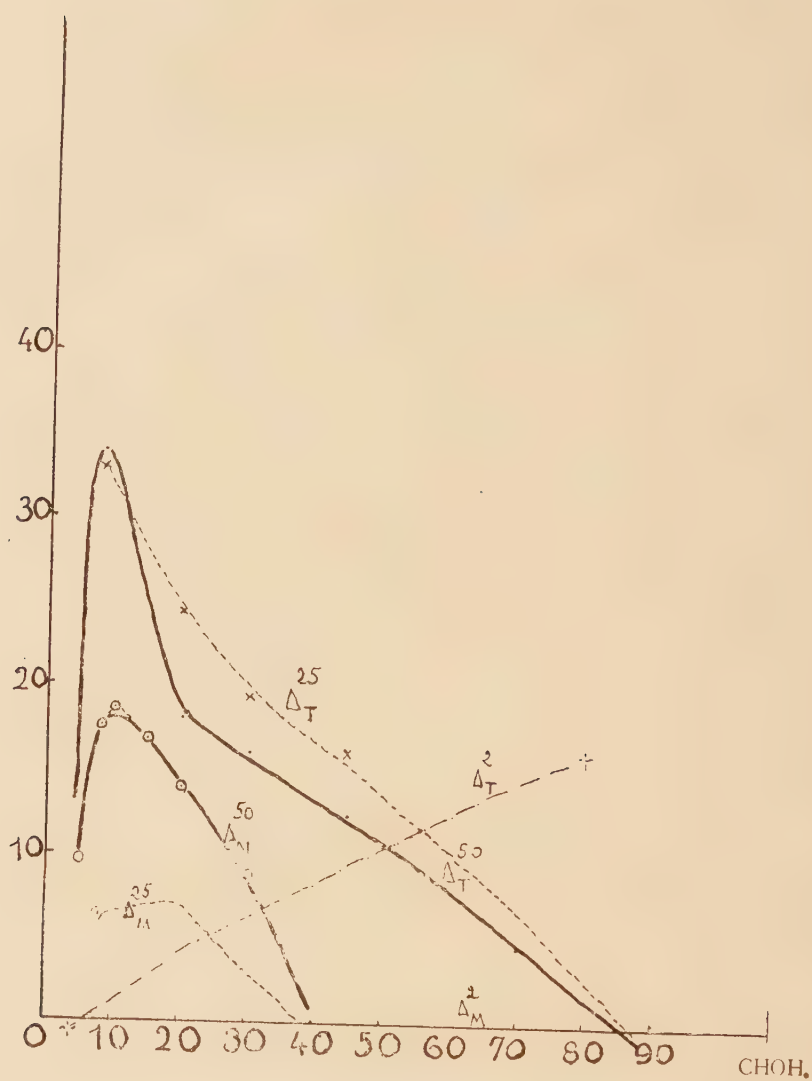


FIG. 13.  
COMPLEXES DU MANGANÈSE  
VALEURS DU RAPPORT  $\Delta$

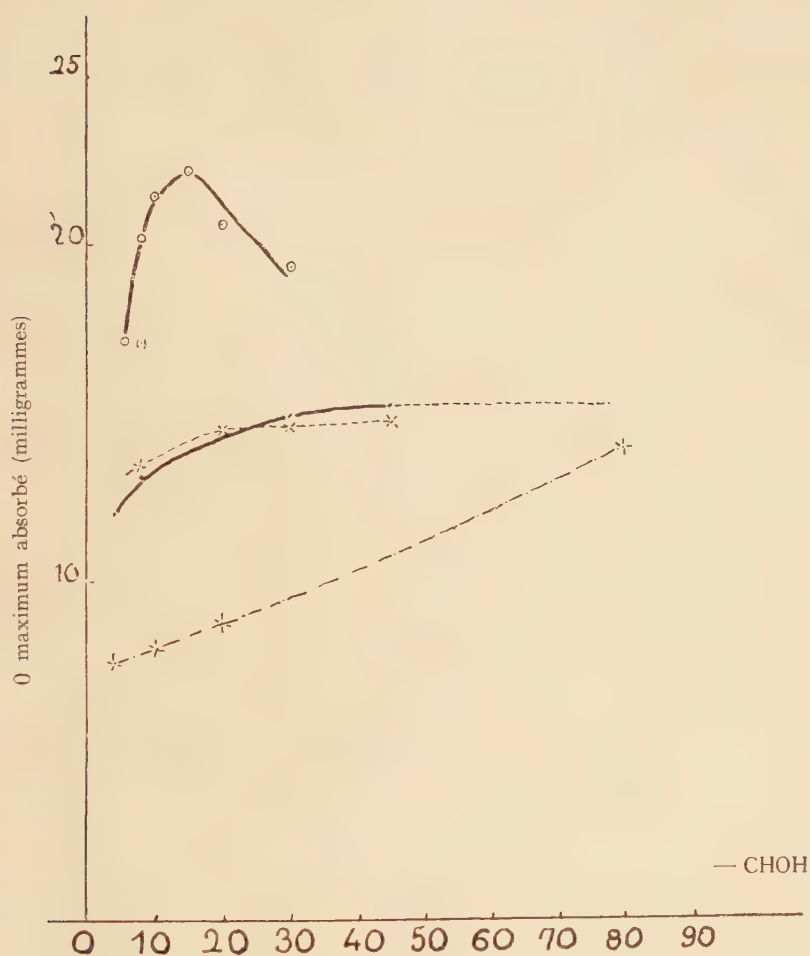


FIG. 13 bis.

COMPLEXES DU MANGANÈSE  
MAXIMUM D'OXYGÈNE ABSORBÉ.

|       |                        |        |
|-------|------------------------|--------|
| (1) : | solutions tartriques : | 1/x/2  |
| (2)   | »                      | 1/x/25 |
| (3)   | »                      | 1/x/50 |
| (4)   | » mannitiques          | 1/x/50 |

dégagement d'oxygène d'abord combiné, apparaît dans l'oxydation des solutions alcalines de glycérine ou d'acide lactique en présence de sels manganéux.

### Complexes du cobalt

L'addition de chlorure cobalteux à des liqueurs alcalines de mannite ne reproduit pas exactement les phénomènes observés en milieu tartrique. Avec une dose insuffisante d'alcali ( $\text{KOH/Co} = 1$ ) on observe encore, comme pour le tartrate, un précipité gélatineux rose, stable à l'air, mais dès qu'on atteint la proportion  $\text{KOH/Co} = 2$ , il se forme un précipité *bleu*, qui se redissout très incomplètement avec le temps en donnant une liqueur verte quelles que soient les teneurs en mannite et en alcali. On n'obtient plus les solutions violettes que donnait le tartrate en milieu très alcalin.

L'oxydation de ces systèmes en atmosphère d'oxygène, avec une agitation violente donne des liqueurs vert sombre capables ainsi que l'a montré M. LIÉVIN <sup>36</sup>, d'absorber une quantité illimitée d'oxygène, d'autant plus vite que le milieu est plus alcalin. L'étude d'un certain nombre de ces solutions aboutit aux remarques suivantes (*fig. 14*.)

1) l'oxydabilité est beaucoup plus forte qu'en milieu tartrique, ainsi qu'on devait le prévoir :

ex. : système : 1/10 TK<sup>2</sup>/100 KOH... O fixé en 25 min. : 5 mmg.

|   |                              |      |
|---|------------------------------|------|
| » | 1/10 M/100 KOH               | 17,3 |
| » | 1/10 TK <sup>2</sup> /50 KOH | 2,5  |
| » | 1/10 M/50 KOH                | 14   |

Ce sont presque les valeurs obtenues avec des solutions tartriques 5 fois plus riches en cobalt (*fig. 10*).

2) la forme des diagrammes est différente : les systèmes tartriques donnent des courbes régulièrement croissantes, convexes vers le haut ; les systèmes à mannite présentent une période initiale très rapide, d'autant plus longue que le système est plus alcalin, puis l'oxydation ralentit et le graphique devient une droite. Les expériences de M. LIÉVIN avaient déjà montré cette allure, que l'auteur explique en admettant que dans la première phase prédomine la formation d'un complexe peroxydé dont la réduction dans la phase linéaire qui suit, équilibre la production.

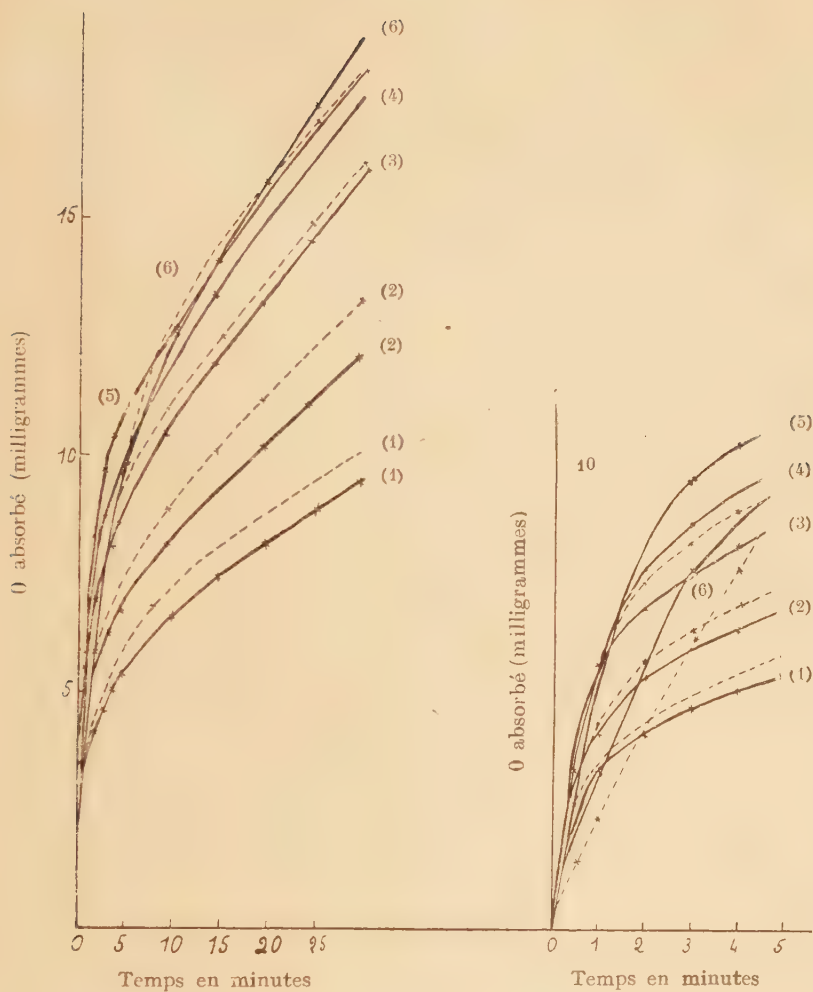


FIG. 14.

OXYDATION DES COMPLEXES COBALT-MANNITE

— :  $1/10/b$

- - - :  $1/20/b$

(1) :  $b = 20$

(4) :  $b = 75$

(2) :  $b = 30$

(5) :  $b = 100$

(3) :  $b = 50$

(6) :  $b = 145$

3) l'oxydabilité varie beaucoup avec l'alcalinité :

a) pour  $\text{KOH/Co} = 2$  : pas d'excès d'alcali, le système est très peu oxydable : système :  $1/10/2$ , O fixé en 15 min. : 1,2 mmg.

b) dès qu'il y a excès d'alcali, l'oxydabilité augmente, très vite d'abord, puis beaucoup plus lentement :

|                        |                   |     |      |      |      |     |      |
|------------------------|-------------------|-----|------|------|------|-----|------|
| Cobalt :               | 1 milliatome      |     |      |      |      |     |      |
| Mannite :              | 10 millimolécules |     |      |      |      |     |      |
| Potasse :              | 10                | 20  | 30   | 50   | 75   | 100 | 145  |
| O fixé en<br>25 min. : | 5.2               | 8.8 | 11.2 | 14.8 | 16.4 | 17  | 17.5 |

4) l'influence de la mannite a été étudiée sur une série d'essais  $1/20/b$ , contenant une dose double de polyalcool. Les différences constatées sont assez faibles : la mannite accélère légèrement l'oxydation tant que le rapport  $\text{KOH/Co}$  ne dépasse pas 75, au delà son action est nulle ou à peine retardatrice. Il est vrai qu'on a déjà ici un milieu très riche en polyalcool :  $\text{M/Co} = 10$  ou 20 au lieu de  $\text{T/Co} = 8$  en milieu tartrique.

Les vitesses initiales, indiquées par la pente des diagrammes dans la période rapide du début, sont d'abord à peu près constantes, puis décroissent notablement pour les alcalinités très élevées (*fig. 14*). C'est un résultat assez général pour les systèmes étudiés dans ce travail et qui peut tenir simplement à l'accroissement de viscosité du milieu.

La concentration des liqueurs vertes de mannite, pas plus que celle des liqueurs tartriques, n'a permis de séparer une combinaison du cobalt avec le polyalcool ; on n'a obtenu que le dépôt vert d'hydroxyde cobalteux. Ces solutions en effet sont encore plus autoréductibles que les solutions tartriques.

## CONCLUSIONS

I) Pour étudier des réactions d'autoxydation en milieu hétérogène, nous avons établi un appareillage permettant :

a) d'établir un contact intime entre une atmosphère gazeuse et un liquide ou une suspension solide, grâce à une agitation énergique et bien régulière.

b) de mesurer à chaque instant le volume gazeux entré en réaction.

Nous avons apprécié l'efficacité de ce dispositif en l'appliquant à l'étude de l'oxydation à l'air des suspensions d'hydroxyde manganéux, en présence de potasse en excès. Il résulte de ces mesures que :

a) le contact gaz-milieu oxydable est beaucoup meilleur avec le dispositif étudié qu'avec l'appareil habituel à agitateur tournant : la fixation d'oxygène est en effet beaucoup plus rapide.

b) l'agitation est suffisamment régulière pour que les graphiques de réaction  $m = f(t)$  donnant la masse d'oxygène combinée en fonction du temps, soient bien reproductibles, même quand le milieu oxydable est un solide en suspension au lieu d'un liquide homogène.

c) la précision des mesures, contrôlée par un dosage iodométrique d'oxygène fixé, est supérieure à 1%, même pour des essais portant sur 12 mmg. d'oxygène seulement.

d) cependant il est impossible d'atteindre un régime d'agitation tel que la vitesse de réaction en soit indépendante. On n'observe donc que des vitesses relatives dépendant de l'appareil employé et du volume de produit oxydable mis en œuvre. Au contraire le degré d'oxydation, défini par la masse d'oxygène fixée, et la forme des diagrammes en sont indépendants et varient seulement avec la composition chimique du système oxydable et la température.

Nous avons étudié alors parallèlement l'oxydation des hydroxydes ferreux et cobalteux et de leurs combinaisons avec l'acide tartrique et la mannite.

## II) Hydroxydes libres ;

1) La vitesse d'oxydation décroît considérablement dans l'ordre : fer, manganèse, cobalt :

avec 5 milliatomes de métal en présence d'alcali en excès, l'oxydation est complète en :

2 minutes pour le fer  
30-40 minutes pour le manganèse  
150 minutes pour le cobalt.

2) Le degré d'oxydation dépend principalement de l'alcalinité du milieu :

a) avec un excès d'alcali : l'hydroxyde ferreux passe à l'état ferrique, l'hydroxyde cobalteux à l'état cobaltique, l'hydroxyde manganoux dépasse largement le degré  $Mn^{2+}$ , sans atteindre jamais le bioxyde. Il fixe 12 mmg. d'oxygène par milliatome Mn, soit sensiblement la composition  $3 MnO_2 \cdot MnO$ .

b) avec un excès de sel métallique, la consommation d'oxygène est toujours différente de celle que l'on calculerait pour la portion d'hydroxyde précipité, en partant des résultats précédents :

pour l'hydroxyde ferreux, elle est légèrement plus élevée : le sel ferreux libre participe à l'oxydation.

pour l'hydroxyde manganoux, elle est nettement plus faible et correspond à peu près à la transformation en  $Mn^{2+}$  de la portion précipitée.

pour l'hydroxyde cobalteux elle est presque nulle.

3) La marche de la réaction, traduite par la forme des diagrammes  $m = f(t)$  est régulière pour l'hydroxyde ferreux : diagramme sensiblement rectiligne. Pour les autres, elle présente deux phases distinctes, diversement influencées par l'alcalinité du milieu et de vitesses très inégales. Ces singularités peuvent être rattachées, dans le cas du manganèse, à la formation de composés d'adsorption de  $Mn^{2+}$  et  $MnO$ , dans le cas du cobalt, à une différence d'oxydabilité des 2 formes bleue et rose de l'hydroxyde cobalteux.

## III) Complexes tartriques ;

Les solutions tartro-alcalines de fer et de manganèse s'oxydent très vite à l'air, celles de cobalt moins vite, mais plus profondément.

1) L'oxydation des liqueurs ferreuses est presque instantanée, mais s'arrête complètement à une limite à peine supérieure au degré ferrique. Le tartrate fonctionne donc ici comme un accepteur d'oxygène très médiocre.

2) L'oxydation des liqueurs manganeeuses dépend de leur composition :

sans excès de tartrate ni d'alcali ( $T/Mn = KOH/Mn = 2$ ) l'oxydation progresse régulièrement jusqu'au degré  $Mn^{2O^3}$  ;

dès qu'on ajoute un excès de tartrate ( $T/Mn > 2$ ) ou d'alcali ( $KOH/Mn > 2$ ) ou des deux, la fixation d'oxygène devient très rapide et dépasse largement la limite précédente pour tendre vers le degré  $MnO^2$  (O fixé : 14-15 mmg./milli. Mn). A ce moment, l'agitation provoque un brusque accroissement de pression, indice d'un *dégagement gazeux*. Nous avons vérifié l'absence de tout gaz combustible étranger dans l'atmosphère de l'appareil après réaction. Il ne peut donc s'agir que de la mise en liberté d'une partie de l'oxygène entré en combinaison. Ce phénomène peut porter sur un tiers de l'oxygène fixé. Il est influencé par la composition chimique du mélange et la vitesse d'agitation. Il est d'autant plus brusque et plus marqué que l'agitation est plus violente. Il disparaît pour des solutions fortement tartro-alcalines. Pour des systèmes de même alcalinité, il passe par un maximum pour une teneur convenable en tartrate.

On peut l'interpréter en admettant l'hypothèse de A. JOB selon laquelle l'autoxydation commence par la formation d'un peroxyde, du degré  $MnO^2$ , que le tartrate réduit ensuite à la trivalence. L'agitation violente favorise la formation de ce peroxyde que le tartrate peu oxydable ne réduit que lentement. C'est l'excès de peroxyde qui se décompose en libérant de l'oxygène. Seul un grand excès de tartrate et d'alcali donne un milieu assez réducteur pour faire disparaître cette décomposition.

3) L'oxydation des liqueurs cobalteuses est beaucoup plus lente, mais d'un type différent. On obtient des solutions vertes qui absorbent l'oxygène d'une façon continue. Le diagramme d'absorption est grossièrement rectiligne et ne tend vers aucune limite apparente. La vitesse de réaction augmente beaucoup avec l'alcalinité, elle diminue pour des teneurs élevées en tartrate. On peut admettre, avec A. JOB, la formation d'un complexe de  $CoO^2$  que le tartrate ramène partiellement à la bivalence, assurant un transport continu d'oxygène.

Les liqueurs vertes, laissées à l'air au repos n'abandonnent que de l'hydroxyde cobalteux.

#### *IV) Complexes de la mannite :*

Les résultats sont analogues aux précédents, les différences relevées tiennent à l'oxydabilité plus grande de la mannite.

1) Les liqueurs ferreuses s'oxydent très vite jusqu'à  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , puis la réaction continue très lentement.

2) Les liqueurs manganéuses donnent lieu encore à un *dégagement spontané* d'oxygène, mais plus lent et moins accusé. On observe aussi, pour une dose fixe d'alcali, une proportion maxima d'oxygène libéré, pour une teneur en polyalcool égale à la teneur optima en milieu tartrique. Cette proportion est d'ailleurs plus faible (19 % au lieu de 34% avec le tartrate).

Le phénomène disparaît pour les liqueurs riches en mannite, la concentration maxima étant beaucoup plus faible (40 CHOH avec la mannite, 90 avec le tartrate, pour 1 Mn).

3) Les liqueurs cobalteuses sont beaucoup plus oxydables que les solutions tartriques. L'oxydation est encore illimitée, mais sa marche un peu différente : on observe une phase initiale très rapide suivie d'une phase à peu près linéaire. L'alcalinité prolonge la durée de la première et accélère la seconde ; son influence devient à peu près nulle pour des excès d'alcali considérables ; un excès de mannite a peu d'effet.

#### *V) Autres complexes :*

Le manganèse est plus ou moins masqué aux alcalis par d'autres composés polyalcooliques : acide lactique, glycérine, glucose, saccharose... Les deux premiers révèlent nettement au cours de l'oxydation le dégagement d'oxygène décrit plus haut.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1) BERTHOLLET : Journal École Polytechnique ; 3<sup>e</sup> Cahier, 1795.
- 2) SCHONBEIN : Annales de Chimie et de Physique (52), p. 221, 1858.
- 3) id. Journal für praktische Chemie (42), p. 382, 1847.
- 4) KUHLMANN : Comptes Rendus Académie Sciences (41), p. 470, 1855.
- 5) BERTHELOT : Annales Chim. et Phys. (58), p. 426, 1860.
- 6) SCHONBEIN : Journ. Prakt. Chem. (LXXVIII), p. 63, 1859.
- 7) id. *ibid.* : (LXXIX), p. 65, 1859.  
(LXXX), p. 1, 1860.  
(XCVIII), p. 414, 1866.  
(XCIX), p. 11, 1866.  
(c), p. 469, 1867.  
(CII), p. 145-155, 1868.
- 8) FUDAKOWSKI : Berichte Deuts. Chem. Gesellschafts (6), p. 106, 1872.
- 9) HOPPE-SEYLER : Ber. *id.* (12), p. 1551, 1879.  
(22), p. 1496-2215, 1889.
- 10) M. TRAUBE : Ber. (15), p. 222-659, 1882.  
(16), p. 123-1201, 1883.  
(18), p. 1877, 1885.  
(22), p. 1496, 1889.
- 11) HOPPE-SEYLER : Ber. (16), p. 117, 1883.
- 12) A. BACH : C. R. (124), p. 951, 1897.
- 13) id. Berichte (33), p. 1506, 1900.
- 14) id. *ibid.* (37), *passim*, 1904.  
(43), p. 364, 1910.
- 15) C. ENGLER et WILD : Ber. (30), p. 1669, 1897.
- 16) C. ENGLER : *ibid.* (37), p. 49, 1904.
- 17) id. *ibid.* (37), p. 2374, 1904.

- 18) C. ENGLER : *ibid.* (31), p. 3046, 1898.  
(33), p. 1090, 1900.
- 19) C. ENGLER et WOHLER : Zeitschrift für anorg. Chem. (29),  
p. 1, 1901.
- 20) C. ENGLER : Ber. (36), p. 2642, 1903.
- 21) A. JOB : « La Méthode en Chimie », Hermann, éd.
- 22) C. ENGLER. et FRANKENSTEIN : Ber. (34), p. 2933,  
1901.
- 23) VON BAEYER et WILLIGER : Ber. (33), p. 1579, 1900.
- 24) STAUDINGER : Ber. (46), p. 3530, 1913.
- 25) ERDMANN : J. prakt. Chem. (85), p. 78, 1912.
- 26) E. RAYMOND : Journal de Chimie physique (28), p. 316,  
1931.
- 27) C. MOUREU : C. R. (176), p. 624, 1923.
- 28) VAN'T HOFF : d'après : Beiblatter zu der Annalen der Phy-  
sik und Chemie (21), p. 677, 1897.
- 29) W. P. JORISSEN : Ber. (30), p. 1951, 1897.
- 30) HABER : Zeits. phys. Ch. (34), p. 513, 1900.  
(35), p. 81-608, 1900.
- 31) IHLE : *ibid.* (22), p. 114, 1897.
- 32) W. OSTWALD : *ibid.* (34), p. 248, 1901.
- 33) H. WIELAND : « Über den Verlauf der Oxydationsvor-  
gänge », Enke éd., Stuttgart, 1933. \*
- 34) W. MANCHOT : Lieb. Ann. der Chem. (314), p. 177, 1900.
- 35) id. Ber. (33), p. 1742, 1900.
- 36) O. LIÉVIN : « Les solutions alcalines d'iode », Hermann,  
éd., 1923.
- 37) F. MOHR : Lehrbuch der chem. analytischen Titrierme-  
thode, p. 271, 1855.
- 38) W. MANCHOT : Zeits. anorg. Chem. (27), p. 397-420, 1901.
- 39) id. Ber. (34), p. 2479, 1901.
- 40) id. Lieb. Ann. der Chem. (325), p. 93, 1903.
- 41) G. GIRE : C. R. (171), p. 174, 1920.
- 42) O. LIÉVIN : *loc. cit.*, p. 112, note.
- 43) A. JOB : C. R. (142), p. 1413, 1906.
- 44) id. Ann. Chim. et Phys. (20), 1900.
- 45) TIFFENEAU : Bull. Soc. chim. (15), p. 4, 1914.
- 46) FRIES : Ber. (47), p. 1193, 1914.
- 47) BUSCH : Ber. (49), p. 2345, 1916.

- 48) CIAMICIAN et SILBER : Atti Lincei (22), pp. 469-339, 1913.  
(23), pp. 113-859, 1914.
- 49) SUIDA : Ber. (47), p. 467, 1914.
- 50) JOUBERT : C. R. (78), p. 1853, 1874.
- 51) BIGELOW : Zeits. phys. Chemie : (26), p. 93, 1898.
- 52) TITOFF : *ibid.* (45), p. 641, 1903.
- 53) LUMIÈRE et SEYEWETZ : Bull. Soc. Chim. (33), p. 444, 1905.
- 54) SAILLARD : C. R. (160), p. 318, 1915.
- 55) N. R. DHAR : Proceedings Royal Acad. Amsterdam (23),  
p. 299, 1920
- 56) MILBAUER et PAZOUREK : Chem. Listy (15), p. 34, 1921.
- 57) REINDERS et VLES : Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (44),  
p. 1, 1925.
- 58) HABER et BRANN : Zeits. Phys. Chem. (35), p. 84, 1900.
- 59) C. MOUREU et  
C. DUFRAISSE : Annales de Chimie : (15), p. 158, 1921.
- 60) id. C. R. (176), p. 797, 1923 ; (178), pp. 824-  
1497, 1924.  
(180), p. 993, 1925 ; (182), p. 949, 1926.  
(183), p. 408, 1926 ; (184), p. 413, 1927.
- 61) DELÉPINE : Bull. Soc. Chim. (31), pp. 534-762, 1922.
- 62) C. DUFRAISSE : Traité de Chimie Organique Grignard  
(2) fasc. 2, p. 1147.
- 63) C. MATIGNON : Bull. Soc. Chim. (31), p. 224, 1922 (Séance  
du 10-2-22).
- 64) A. JOB : *ibid.*
- 65) J. PERRIN : 2<sup>e</sup> Congrès de Chimie Solvay, 1926.
- 66) F. PERRIN : C. R. (184), pp. 1097-1121, 1927.
- 67) BODENSTEIN : Zeits. phys. Chem. (85), p. 346, 1913.
- 68) CHRISTIANSEN : J. phys. Chem. (28), p. 145, 1924.
- 69) BACKSTROM : J. Am. Chem. Soc. (7 juin 1927).
- 70) C. MOUREU et C. DUFRAISSE : Bull. Soc. Chim. (31), p. 1152,  
1922.
- 71) id. C. R. (176), p. 624, 1923.
- 72) DUBRISAY : Soc. Chimie physique (Séance du 23-11-1927).
- 73) G. DUPONT : Bull. Soc. Chim. (47), p. 1216, 1930.
- 74) G. DUPONT : Bull. Inst. du Pin., 1929 et 1930.
- 75) P. PASCAL : Thèse, Paris, 1909.
- 76) SAINT-MAXEN : Journal de Chimie physique (32), p. 161,  
1935.

- 77) BARNEBEY : J. Am. Chem. Soc. (39), p. 607, 1913.  
78) BRITTON : J. Chem. Soc. (127), p. 2110, 1925.  
79) MOUREU : Bull. Soc. Chim. : (43), p. 942, 1928.  
80) DE SCHULTEN : C. R. (105), p. 1265, 1887.  
81) GORGEU : C. R. (108), p. 948 et 1006, 1889.  
(110), p. 857, 1890.  
82) CARNOT : Bull. Soc. Chim. (9), p. 613, 1893.  
83) J. MEYER : Zeits. anorg. Chem. (81), p. 385, 1913.  
84) id. id. (116), p. 117, 1921.  
85) GELOSO : C. R. (174), p. 1629, 1922.  
86) DONATH : Monatshefte für Chem. (14), p. 93.  
87) DE SCHULTEN : C. R. (109), p. 266, 1890.  
88) HANTZSCH : Zeits. anorg. Chem. (73), p. 304, 1912.  
89) STILWELL : Chemistry (33), p. 1247, 1929.  
90) DE WEISER et MILLIGAN : Journ. phys. Chem. (36), p. 722, 1932.  
91) A. JOB : C. R. (152), p. 265, 1911.  
92) U. S. PICKERING : Chem. Soc. (103), p. 1358, 1913.  
93) ROSENTHALER et SIEBECK : Archiv der Pharmacie (246), p. 51, 1908.  
94) W. FRANKE : Annalen der Chem. (486), p. 242, 1931.  
95) PARISELLE et DELVAL : C. R. (198), p. 83, 1934.  
96) FLEISCHER, FRAUHERZ : Cf. Dictionnaire de Würtz. Article : Tartrate.  
97) DESCAMPS : C. R. (70), p. 813.  
98) BAUDRAN : Ann. de Chim. et Phys. (19), p. 556, 1900.  
99) O. TAMM : Zeits. phys. Chem. (74), p. 496, 1910.  
100) MATHIEU : Bull. Soc. Chim. (1), p. 1713, 1934.  
101) AMADORI : Gazz. Chim. Ital. (61), p. 241, 1931.  
102) A. JOB : C. R. (144), p. 1044, 1907.  
103) CHAVANNE : Bull. Soc. Chim. (1), p. 361, 1934.  
104) W. TRAUBE : Ber. (65), p. 187, 1932.  
105) COLIN et SÉNÉCHAL : C. R. (156), p. 625, 1913.
-

# TABLE DES MATIÈRES

|                        |   |
|------------------------|---|
| INTRODUCTION . . . . . | 5 |
|------------------------|---|

## CHAPITRE PREMIER

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| <i>Historique</i> . . . . .                    | 7  |
| 1) Observations anciennes . . . . .            | 7  |
| 2) Théorie des peroxydes . . . . .             | 8  |
| 3) Autres théories . . . . .                   | 11 |
| 4) Peroxydes de fer et de cérium . . . . .     | 12 |
| 5) La Catalyse négative. Antioxygènes. . . . . | 15 |

## CHAPITRE II

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| <i>Technique des mesures.</i> . . . .            | 24 |
| Précision et signification des mesures . . . . . | 30 |

## CHAPITRE III

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| <i>Hydroxydes libres</i> . . . . .                        | 34 |
| 1) Hydroxyde ferreux . . . . .                            | 35 |
| 2) Hydroxyde manganoux . . . . .                          | 37 |
| 3) Hydroxyde cobalteux . . . . .                          | 40 |
| 4) Réaction $\text{SO}^4\text{Co} + \text{KOH}$ . . . . . | 42 |
| 5) Conclusions . . . . .                                  | 47 |

## CHAPITRE IV

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| <i>Complexes tartriques</i> . . . . .       | 49 |
| 1) Oxydation des ferrotartrates . . . . .   | 50 |
| 2) Oxydation des manganotartrates . . . . . | 52 |
| 3) Oxydation des cobaltotartrates . . . . . | 65 |

## CHAPITRE V

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| <i>Complexes de la mannite</i> . . . . .  | 73 |
| 1) Sels de fer et mannite . . . . .       | 74 |
| 2) Sels de manganèse et mannite . . . . . | 76 |
| 3) Sels de cobalt et mannite . . . . .    | 84 |
| CONCLUSIONS. . . . .                      | 87 |
| BIBLIOGRAPHIE . . . . .                   | 91 |

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

# RADIOACTIVITÉ ARTIFICIELLE

**Vu et approuvé :**

*Paris, le 20 Décembre 1937,*

**Le Doyen de la Faculté des Sciences,**

**Ch. MAURAIN.**

**Vu**

**et Permis d'imprimer :**

**Le Recteur de l'Académie  
de Paris,**

**C. ROUSSY.**



